



**Коммерциялық емес
акционерлік қоғам**

**АЛМАТЫ
ЭНЕРГЕТИКА
ЖӘНЕ
БАЙЛАНЫС
УНИВЕРСИТЕТІ**

**Өнеркәсіптік
жылуэнергетика кафедрасы**

ХИМИЯ

5B071800 – «Электрэнергетикасы»
5B081200 – «Ауыл шаруашылығын энергиямен қамтамасыздандыру»
мамандығының студенттері үшін дәрістер жинағы

Алматы 2014

ҚҰРАСТЫРҒАНДАР: Каленова Ж.А., Султанбаева Б.М. Химия. 5В071800 – Электр энергетикасы 5В081200 – Ауыл шаруашылығын энергиямен қамтамасыздандыру мамандығының студенттері үшін дәрістер жинағы. – Алматы: АЭЖБУ, 2014 –43 б.

Химиядан дәрістер жинағы 5В071800 – Электр энергетикасы 5В081200 – Ауыл шаруашылығын энергиямен қамтамасыздандыру мамандығының бойынша бакалавриатта оқитын 1 курс студенттері үшін «Химия» курсы бойынша 8 дәрістен тұрады.

Әдеб. көрсеткіші – 10 атау.

Пікір беруші: АЭЖБУ аға оқытушы Курпенев Б.К.

«Алматы энергетика және байланыс университетінің» Коммерциялық емес акционерлік қоғамы 2014 ж. жоспары бойынша басылады.

© «Алматы энергетика және байланыс университеті» КЕАҚ, 2014 ж.

Кіріспе

Химия – материалдық дүниені құрайтын заттардың қасиеттерін және бір-біріне айналуын зерттейтін фундаменталдық ғылым. Біз зат деп белгілі жағдайда тұрақты химиялық және физикалық қасиеттерге ие материяның кез келген түрін айтамыз.

Химияның міндеті – заттарды қолдану үшін қасиеттерін айқындау, адамдардың сұранысына қажет жаңа химиялық заттар алу, табиғи қорларды орынды пайдаланып, қоршаған ортаны қорғау.

Осы дәрістер жинағы «Электр энергетикасы», «Ауыл шаруашылығын энергиямен қамтамасыздандыру» мамандықтары 2 несиелі көлемінде бакалавриат бағыты бойынша оқитын 1 курс студенттеріне арналған. Мақсаты – химия пәнінен емтиханға, аралық және ағымдық бақылауға дайындалуға көмек көрсету.

Дәрістердің мазмұны химия курсының оқу бағдарламасына сәйкес келеді, бейорганикалық және жалпы химияның негізгі тарауларын қамтитын 8 дәрістен тұрады.

1 дәріс. Химияның негізгі заңдары мен түсініктері

Дәрістің мақсаты: атом, молекула, моль, мольдік масса, эквивалент, эквивалент заңымен есеп шығара білу. Химияның негізгі стехиометриялық заңдарын және бейорганикалық қосылыстардың негізгі кластарын білу.

Химия – заттар және олардың қасиеттері мен өзгерістері туралы ғылым.

Химияның міндеті – заттарды қолдану үшін қасиеттерін айқындау, адамдардың сұранысына қажет жаңа химиялық заттар алу, табиғи қорларды орынды пайдаланып, қоршаған ортаны қорғау.

Молекула – заттың химиялық қасиетін сақтап тұратын ең кіші бөлшегі. *Атом* – химиялық элементтің ең кіші бөлшегі. Әрбір химиялық элементке белгілі бір атомның жиынтығы сәйкес келеді. Атомдар бір-бірімен бірігіп байланысып молекула түзеді. Қазіргі анықтамасы: *атом* – оң зарядталған атом ядросынан және теріс зарядталған электрондардан тұратын электронейтрал бөлшек. Протондар мен нейтрондардың ортақ атауы *нуклондар*. Жалпы алғандағы атом электрлік бейтарап болғандықтан, электрондардың қосынды заряды ядро зарядына тең болуы керек. Элементтің реттік нөмірі атом ядросының зарядына тең және ядроғағы протон санына тең және атомдағы электрон санына тең. Ядро массасы (және атом массасы да) протон (Z) саны мен нейтрон (N) санының қосындысымен анықталады. Бұл қосындыны атомның *массалық саны* (A) деп атайды $A=Z+N$.

Элемент – белгілі бір атомның түрі. Бірдей атомдардан тұратын заттар *жай* заттарға жатады: Fe, O₂, H₂.

Бір элементтің бірнеше жай заттар түзуін *аллотропиялық* құбылыс дейді. Көміртектің аллотроптық түрі: алмас, графит, карбин және фулерен; оттектікі – молекулалық оттегі O₂ пен озон O₃.

Ядро зарядтары (Z) бірдей, ал массалық саны (A) әртүрлі болатын атомдарды *изотоптар* деп атайды. Су тек элементінің үш изотопы бар: протий - ¹₁H, дейтерий - ²₁H немесе D, тритий - ³₁H немесе T.

Ядро зарядтары (Z) әртүрлі болатын, ал массалық саны (A) бірдей атомдарды *изобаралар* деп атайды. ⁴⁰₁₈Ar; ⁴⁰₁₉K; ⁴⁰₂₀Ca.

Молекулалары әртүрлі элементтің атомдарынан тұратын заттарды – *күрделі* заттар дейді: CuO, H₂SO₄. Күрделі заттарға барлық оксидтер, қышқылдар, негіздер, тұздар және толып жатқан органикалық қосылыстар жатады.

Иондар – зарядталған бөлшектер: оң зарядталғанды *катиондар* және теріс зарядталғанды *аниондар* дейді.

Зат мөлшері ν – атом, молекула, иондарының құрылыс бірліктерінің санын көрсететін физикалық шама. Ол ν таңбасымен белгіленеді, өлшем бірлігі – *моль*. *Моль* дегеніміз – 0,012 кг ¹²C изотобындағы құрылыс бірліктеріне тең шама.

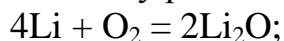
Зат мөлшерінің 1 молінің массасы оның *молярлық массасы* деп аталады

$M = m/v$; өлшем бірлігі – $кг/моль$ немесе $г/моль$.

$$m = v \cdot M.$$

Зат массасының сақталу заңы (1748 ж. М.В. Ломоносов; 1766 ж. А.Лавуазье ашты.) *Реакцияға қатысқан заттардың массасы шыққан зат өнімдерінің массасына тең.*

Заттар массасы сақталу заңының мысалы ретінде литийдің оттегі арқылы тотығу реакциясының теңдеуін келтірейік:

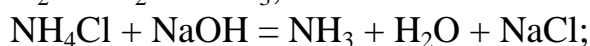
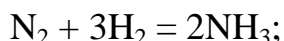


$$6,94 \cdot 4 + 15,999 \cdot 2 = 6,94 \cdot 4 + 15,999 \cdot 2;$$

$$59,758 = 59,758.$$

Бұл теңдеуден реакцияға төрт атом литий, екі атом оттегі қатысатынын, ал реакция нәтижесінде түзелген литий оксидінің құрамында да төрт атом литий, екі атом оттегі бар екенін көруге болады. Олай болса, реакцияға қатысқан заттар мен шыққан заттардың құрамындағы атомдардың түрлері мен сандары өзгермейтіндіктен реакцияласқан заттардың массасы одан түзілген заттардың массасына тең болады.

1801 жылы француз ғалымы Ж. Пруст *құрам тұрақтылық заңын* ашты. *Алыну әдісіне қарамастан берілген қосылыстардың құрамы тұрақты болады.* Аммиакты мынандай әртүрлі әдістермен алуға болады:



Бұл реакциялар теңдеулерінен аммиак қандай әдістермен алынса да, сапалық құрамы жағынан азот пен сутегіден, сандық құрамы жағынан бір атом азоттан және үш атом сутегіден тұратынын көруге болады. Сондықтан оның массасы және құрамындағы элементтердің проценттік мөлшерлері де тұрақты болады.

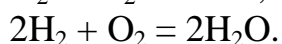
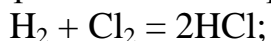
Құрамын сақтайтын қосылыстар – *дальтонидтер*, ал құрамын сақтамайтын қосылыстар *бертолидтер* деп аталды.

Еселік қатынас заңын Д. Дальтон ашты (1803 ж.). *Егер екі элемент бірімен бірнеше химиялық қосылыс түзсе, онда бір элемент мөлшерінің екінші элемент мөлшеріне қатынасы бүтін сандарға тең болады.* Көміртегі оксидтері CO мен CO₂-дегі көміртегінің 12 масса мөлшеріне келетін оттегі массаларының өзара қатынасы $16:32 = 1:2$ қатынасындай болатынын анықтау қиын емес.

Еселік қатынас заңынан молекулалық қосылысқа кіретін элементтің ең кіші бөлшегі атом екеніне көз жеткізуге болады. Мысалы көміртегі (II) оксидінде оттегінің 1 атомы болса, көміртегі (IV) оксидінде оттегінің 2 атомы болады.

Реакцияға қатысқан және оның нәтижесінде түзілген газдардың көлемдерін зерттей келіп француз ғалымы Гей-Люссак (1808 ж.) газдардың *көлемдік қатынас заңын* ашты. *Реакцияға түсетін газдардың көлемдерінің түзілген газ өнімдерінің көлемдеріне қатынасы бүтін санға тең.* 1 көлем сутегі мен 1 көлем хлор әрекеттесіп 2 көлем хлорсутек түзеді; екі көлем сутегі

мен бір көлем оттегі әрекеттесіп 2 көлем су буын түзеді:



Бойль-Мариот заңы: *Тұрақты температурада берілген газ массасындағы газ қысымы мен көлемінің көбейтіндісі тұрақты шама болады:*

$$PV = P_0 \cdot V_0, \text{ егер } V = \text{const}.$$

Гей-Люссак заңы: *Тұрақты қысымда берілген газ массасындағы көлем абсолютті температураға тура пропорционал болады:*

$$V/T = V_0/T_0, \text{ егер } T = \text{const} \quad (T = T_0).$$

Шарль заңы: *Тұрақты көлемде берілген газ массасындағы қысым абсолютті температураға тура пропорционал болады:*

$$P/T = P_0/T_0.$$

Үш параметрдің арасындағы қатынас Менделеев-Клайперон теңдеуімен сипатталады:

$$PV = (m/M)RT.$$

Мұндағы P – газ қысымы;

V – газ көлемі;

T – абсолюттік температура;

R – универсалды газ тұрақтысы;

m – газдың мольдік саны;

M – газдың молярлық массасы.

Авогадро заңы: 1811 жылы итальян физигі Авогадро химиялық реакцияларға түскен газдардың көлемдерінің қатынастарын зерттеп, мынадай тұжырымдама жасады: *Бірдей температура мен қысымда алынған кез келген газдардың бірдей көлеміндегі молекула сандары бірдей болады.* Заңнан шығатын салдар:

1) Кез келген газдың 1 моль қалыпты жағдайда бірдей көлем алады. $V = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}$.

2) Қалыпты жағдайда 1 моль газдың тұрақты көлеміндегі бөлшектердің саны Авогадро тұрақтысымен сипатталады: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Эквивалент дегеніміз – реакция кезінде орнын баса алатын, қосып алатын, бөліп шығаратын бір сутек ионының немесе тотығу-тотықсыздану реакциясы кезіндегі бір электрон эквивалентіне тең заттың бөлшегі.

Йодты сутекте HI сутегінің 1 мольмен қосылып тұрғандықтан йодтың эквиваленті 1 мольге, күкіртті сутекте H₂S сутегінің екі мольмен қосылып тұрғандықтан күкірттің эквиваленті 1/2 мольге, аммиакта NH₃ сутегінің үш мольмен қосылып тұрғандықтан азоттың эквиваленті 1/3 мольге, силанда SiH₄ сутегінің төрт мольмен қосылып тұрғандықтан кремнийдің эквиваленті 1/4 мольге тең болады.

Эквиваленттер заңы: реакцияға түсетін заттардың массасы олардың эквиваленттеріне тура пропорционал болады.

$$m_1/m_2 = M_{\mathcal{E}_1}/M_{\mathcal{E}_2}.$$

Егер әрекеттесуші заттар газ түрінде болса, онда эквиваленттер заңы былай өрнектеледі:

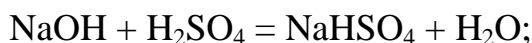
$$V_A/V_B = \mathcal{E}_A/\mathcal{E}_B.$$

Мұндағы V_A мен V_B – әрекеттесуші газдың көлемі.

Химиялық қосылыстың эквиваленті деп, оның сутегінің немесе басқа заттың 1 эквивалентімен қалдықсыз әрекеттесетін мөлшерін айтады.

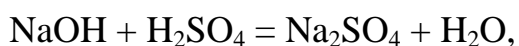
Заттың эквивалентін анықтау үшін химиялық реакция құрып, оның молекулалық массасын әрекеттесуші заттың эквивалент санына бөлу керек.

Алмасу реакциясына қатысатын негіздер мен қышқылдардың эквиваленттік массаларын олардың молярлық массаларын реакция кезінде жоғалтатын гидроксид немесе сутегінің иондарының сандарына бөлу арқылы табады:



$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40\text{г}/\text{моль}/1 = 40\text{г}/\text{моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\text{г}/\text{моль}/1 = 98\text{г}/\text{моль}.$$



$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40\text{г}/\text{моль}/1 = 40\text{г}/\text{моль};$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98\text{г}/\text{моль}/2 = 49\text{г}/\text{моль}.$$

Бейорганикалық қосылыстардың негізгі кластары.

Оксидтер деп біреуі оттегі (тотығу дәрежесі -2) болып келетін екі элементтен тұратын күрделі заттарды айтады. Химиялық элементтердің барлығы оксидтер түзеді. Қазіргі кезге дейін үш элементтің - гелий, неон және аргон асыл газдардың оксидтері алынған жоқ. Барлық оксидтер *тұз түзбейтін* және *тұз түзетін* болып екі топқа бөлінеді.

Тұз түзбейтін оксидтерге - N_2O , NO , SiO , SO , CO жатады.

Тұз түзетін оксидтер үш топқа бөлінеді: *негіздік*, *қышқылдық* және *амфотерлік*. Негіздік деп негіздер сәйкес болатын оксидтерді айтады- Na_2O , CaO , MgO , MnO т.б. Негіздік оксидтерді тек қана металдар түзеді.

Қышқылдық оксидтер дегеніміз сумен әрекеттескенде түзілген гидраттары қышқыл болып келетін оксидтер немесе негіздермен, негіздік оксидтермен әрекеттесіп тұздар түзетін оксидтерді қышқылдық оксидтер дейді. Қышқылдық оксидтерді бейметал және жоғары тотығу дәрежесін көрсететін кейбір металдар түзеді - Mn_2O_7 , As_2O_5 , CrO_3 .

Амфотерлік деп реакцияның жүру жағдайына байланысты әрі қышқылдық әрі негіздік оксидтердің қасиетін көрсететін немесе қышқылдармен де, негіздермен де әрекеттесетін оксидтерді айтады. Амфотерлік оксидтерге - ZnO , SnO , Cr_2O_3 , MnO_2 , BeO , Al_2O_3 т.б. жатады.

Негіздер. Құрамында элемент атомынан және гидроксид тобынан тұратын күрделі заттарды негіздер деп атайды. Негіздердің жалпы формуласы $\text{Me}(\text{OH})_n$. Негіздердегі гидроксид ионының саны негіздің қышқылдығын

көрсетеді. NaOH - *бір қышқылды*, Ca(OH)₂ - *екі қышқылды*, Al(OH)₃ - *үш қышқылды* негіздер. Негіздердің көпшілігі суда ерімейді. Суда еритін негіздерді *сілтілер* деп атайды. Сілтілерге сілтілік және сілтілік жер металдары гидроксидтері жатады. Бұлардың барлығына тән қасиет - олардың судағы ертінділері электр тогын жақсы өткізеді, қолмен ұстаса сабын сияқты әсер етеді, лакмус қағазын көк түске бояйды. *Амфотерлік* гидроксидтер дегеніміз диссоциалану кезінде әрі сутегі катион H⁺, әрі гидроксид - ионын OH⁻ түзетін гидроксидтерді айтады. Оларға Zn(OH)₂, Be(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃, Pb(OH)₂ және т.б. мысал болады. Амфотерлік гидроксидтер қышқылдармен де, негіздермен де әрекеттеседі.

Қышқылдар дегеніміз судағы ертінділерінде сутек катиондары мен қышқыл қалдықтарының аниондарына ыдырайтын электролиттер. Қышқылдар *оттекті* және *оттексіз* болып екіге бөлінеді. Құрамында оттектен атомдары бар қышқылдарды оттекті қышқылдар дейді - HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₃ т.б. Оттексіз қышқылдардың құрамында оттектен болмайды - HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se т.б. жатады. Құрамында металға алмаса алатын сутегінің санына қарай қышқылдарды *бір негізді* - HCl, HNO₃, HBr, *екі негізді* H₂SO₄, H₂S, H₂WO₄, *үш негізді* H₃PO₄, H₃AsO₄, *төрт негізді* - H₄SiO₄, H₄P₂O₇ деп бөледі.

Тұздар. Диссоциация негізінде металл катионы (және NH₄⁺ аммоний катионы) мен қышқыл қалдықтарының аниондарын түзетін электролиттерді тұздар деп атайды. Құрамдары мен қасиеттеріне қарай *орта* - K₂SO₄, Na₂SO₄, Ca(PO₄)₂, *қышқылдық* - KHSO₄, Ca(H₂PO₄)₂, NH₄HCO₃, *негіздік* CuOHCl, Al(OH)₂Cl, (FeOH)₂SO₄, *қос* - KAl(SO₄)₂, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂, *комплекті* - K[Ag(CN)₂], [Cu(NH₃)₄]Cl₂) болып бөлінеді.

Орта тұздар қышқылдардың құрамындағы сутек иондары металдармен толық алмасудан шыққан қосылыстар. Қышқылдық тұздар қышқылдардың құрамындағы сутек иондары металдармен жартылай алмасудан шыққан қосылыстар. Негіздік тұздар қышқылдардың құрамындағы сутек иондары гидроксид иондарымен толық алмасудан шыққан қосылыстар.

2 дәріс. Атом құрылысы. Периодтық заң және периодтық жүйе

Дәрістің мақсаты: атомның электрондық құрылысын, периодтық жүйедегі элементтердің орналасуын сипаттау, олардың электрондық формуласын графикалық түрде жаза білу, орбитальдарды түрлерге жіктеу.

Э.Резерфорд атом құрылысының моделін ұсынды. Бұл модельді атомның *ядролық* немесе *планеталық* моделі деп атады. Өйткені, атом құрылысы Күн жүйесіне ұқсас деп қарастырылды.

Электронның кеңістіктегі орны оның энергетикалық күйіне байланысты болады. Электронның болу мүмкіндігінің максимал шамасы *орбиталь* деп аталады. Электронның орнын сақтау үшін бүтін сандар алынады. Ол сандар *квант сандары* деп аталады.

Бас квант саны $n=1, 2, 3...∞$ мәндері болады. Ол электронның энергиясын және орбитальдың өлшемін анықтайды. $n = 1$ болғанда электронның энергетикалық күйі ең төменгі деңгейге сәйкес келеді. Электрондық қабат саны артқан сайын энергия да артады. Сондықтан атомдағы орбитальдар белгілі бір энергетикалық деңгейге бөлінеді. Ол энергетикалық деңгейлерді кейде K, L, M, N, O, P, Q – латын алфавитінің әріптерімен белгілейді.

Қосымша квант саны – l , орбитальдың кеңістіктегі пішінін сипаттайды. Сонымен бірге белгілі бір деңгейдегі электронның әртүрлі энергетикалық жағдайын анықтайды. $1, 0, 1, 2...n - 1$ мәндері болады. Қосымша квант санының әртүрлі мәндерін ажырату үшін латын әріптерімен белгілеу қабылданған: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$). Қосымша квант саны l -дың әртүрлі мәндеріндегі электронның пішіні әртүрлі болады, оларды энергетикалық деңгейшелер деп атайды; $n = 1$, болғанда $l = 0, 1$; демек I-деңгейде 2 электрон, ол электрон 1s-ке толтырылады; $n = 2$, $l = 0, 1$; яғни II-деңгейде 6 электрон болады, олар 2s 2p-ға толтырылады; $n = 3$, $l = 0, 1, 2$; III-деңгейде 18 электрон болады, олар 3s 3p 3d-ға толтырылады; $n = 4$, $l = 0, 1, 2, 3$; IV-деңгейде 18 электрон болады, олар 4s 4p 4d 4f-ке орналасады.

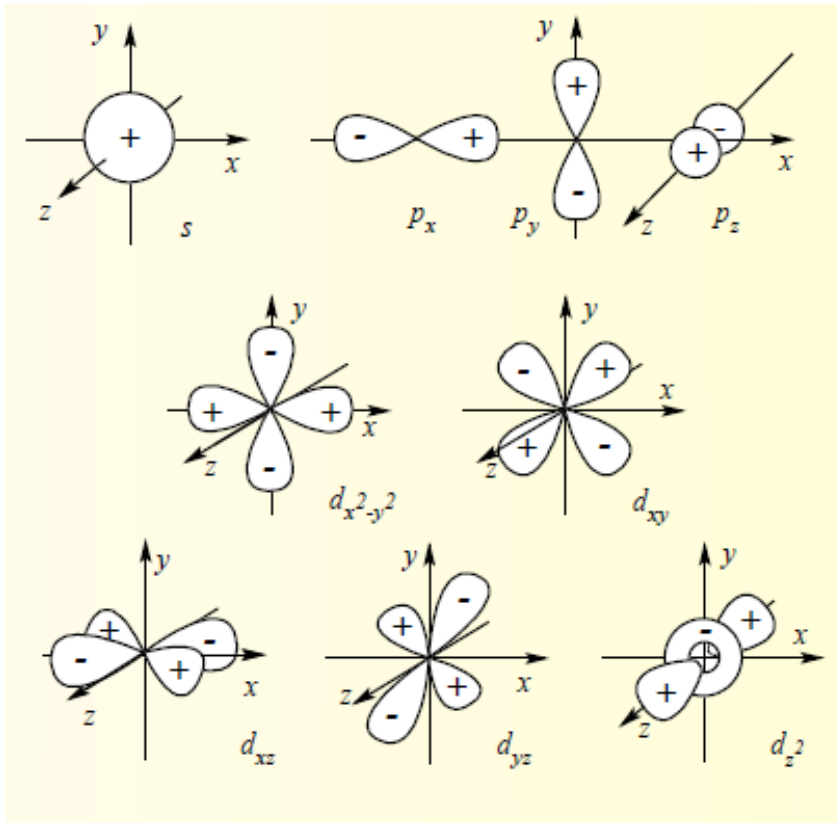
Магнит квант саны m_l . Орбитальдардың кеңістікте бағытталуын сипаттайды. Электрон орбитальда қозғалғанда магнит өрісін тудырады. Оның мәндері $m_l = -1, ...0, ...+1$.

Кеңістікте бағытталуын анықтау үшін $(2l + 1)$ формуласын қолданады. $l = 0$; $m_l = 0$; болса, (s-орбиталь) кеңістікте пішіні шар тәрізді болады (1суретті қара), $l = 1$ (p-орбиталь); $m_l = -1, 0, 1$ кезінде орбитальдың бағытталуы үш түрлі, яғни 3-орбитальға 6-электрон орналаса алады.

Шредингер теңдеуін шешу үшін енгізілген 3 квант саны жеткіліксіз, сондықтан, 4-ші квант саны енгізілді, ол *спин квант саны* деп аталады, m_s әрпімен белгіленеді. Спин дегеніміз –электронның кеңістіктегі қозғалысына байланыссыз, оның өзіндік импульс моментін сипаттайтын шама.

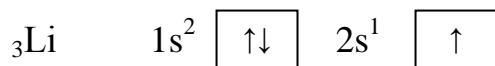
Атомдағы электрондардың энергетикалық деңгейлерге орналасу ретін көрсететін формуланы атомның электрондық конфигурациясы немесе атомның электрондық формуласы деп атайды.

1925 жылы Швейцар физигі В. Паули мынадай қағида ұсынды. Атомда бірдей қасиет көрсететін екі электрон болуы мүмкін емес. Электрондық қасиеттері квант сандарымен сипатталатын болғандықтан Паули қағидасы: *атомда 4 квант сандары бірдей екі электрон болуы мүмкін емес* деп сипатталады. Яғни, бір атомдық орбитальда екі электроннан артық электрон бола алмайды және олардың спиндері қарама-қарсы болуы қажет. Квант санының біреуі n, l, m_l, m_s спиндері әртүрлі болуы керек. n, l, m_l бірдей болғанмен, $m_s = +1/2; -1/2$ болуы мүмкін. Паули қағидасы бойынша: $n = 1, l = 0, m_l = 1$ болса, $m_s = +1/2; -1/2$ болады. Спиндері қарама-қарсы орналасқан екі электрон болуы мүмкін.



1 сурет - s, p, d – орбитальдарының формалары және кеңістікте орналасу бағыттары

${}_1\text{H}$ (1s) атомының электрондық конфигурациясын былай көрсетуге болады: электрондық формуласы – $1s^1$. Квант ұяшықтарында Паули қағидасы бойынша 2 электрон спиндері бір-біріне ешқашан параллель болмайды.

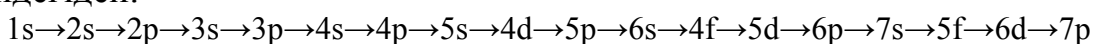


Спиндердің орналасуы Гунд ережесімен анықталады: *Қосымша квант санының берілген мәнінде электрондар спиндерінің қосындысы ең жоғарғы мән болатындай орналасады.* Гунд ережесі бойынша p-электрондар орбитальдарға орналасқанда ең алдымен жеке-жеке ұяшықтарға толтырылады, содан кейін ғана қарсы спинмен алғашқы электронға параллель орналасады. Бұл жағдайда спиндердің қосындысы $3/2$ болады.

Ең аз энергия ұстанымы бойынша атомдағы әрбір электрон ең аз энергияға сәйкес орналасуға тырысады. Энергия ең алдымен n квант санымен, содан кейін l квант санымен анықталады. Сондықтан ең алдымен n мен l квант сандарының қосындысының аз мөлшеріне орналасады; $E4s < E3d$; $5p < 4f$.

1951 жылы В.М. Клечковский мынадай ереже ұсынды: *Электрон n төменгі мәніне сәйкес емес, $n + l$ -ң ең төменгі мәніне сәйкес күйі орналасады.*

Клечковский ережесі бойынша деңгейшелердің толтырылуы төмендегідей:



1869 жылы Д. И. Менделеев периодтық заңды және периодтық жүйенің

алғашқы нұсқасын ұсынады. Д. И. Менделеевтің периодтық заңының анықтамасы: *Химиялық элементтер мен оның қосылыстарының қасиеттері атомдық массаға периодты түрде тәуелді болады.*

Периодтық жүйе горизонталь бойынша периодтан және вертикаль бойынша топтардан тұрады. Период нөмірі бастапқы ішкі энергетикалық тендеудің кванттық санына сәйкес келеді. Жүйеде сегіз топ бар. Олар топшаларға бөлінеді: бастапқы (s- және p-элементтері), жанама (d-элементтері). s- және p-элемент топшаларының орналасуы реті электрондардың ішкі қабаттарының жалпы санымен анықталады.

Кішкене периодтар элементтері. Бірінші период екі элементтен тұрады. Сутегі атомында электрон бірінші энергетикалық деңгейде, яғни электрондық формуласы $1s^1$. Паули ережесіне сәйкес бір орбиталда қарама – қарсы спині бар, екі электрон болады. Сутегіден кейін келетін гелий – элементінің электрондық формуласы $1s^2$. Гелий және сутегі атомы модельдері ұқсас, себебі екі s-электрон қос электронды түзеді.

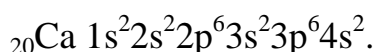
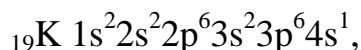
Екінші және үшінші периодта 8 элементтен. Екінші периодтағы элементтерде екінші қабат толады ($n=2$), алдымен 2s-орбиталь, соңынан тізбектелетін үш 2p-орбиталь. Оттегінен бастап 2p – орбиталдар екінші электронмен толтырылады. Неон атомында екінші кванттық қабат электрондардың мүмкін болатын максимал санына жетеді.

Үшінші период элементтерінде 3s-, 3p-, 3d- орбитальдарынан тұратын, үшінші энергетикалық деңгей толады ($n=3$). Екінші периодтағыдай бірінші екі элементтің (Na және Mg) s- орбитальдары толады, кейінгі алтауында (Al - Ar) – p-орбитал.

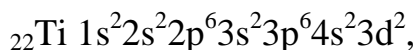
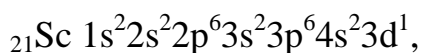
Na, P, Ar атомдарының бірінші екі қабатында ($n=1, n=2$) неон атомының құрылымы қайталаынады, сондықтан берілген схемеларда тек сыртқы қабат толуының сипаттамасы келтірілген ($n=3$).

Атомдарында s – орбиталь толатын элементтерді s – элементтер деп, ал p-элементтер деп атайды.

Үлкен период элементтері. Төртінші, бесінші период 18 элементтен тұрады. Төртінші период элементтерінде, төртінші энергетикалық деңгейдің 4s – орбиталы толады ($n=4$). Бос 3d орбиталы бола тұра, 4s – күйіндегі электронның шығуы ядроның тығыз және симметриялы $3s^23p^6$ электрондық қабатпен байланысты. Осы қабаттан калий атомының 19-шы электронын және кальций атомының 20-шы электронын итеру 4s күйіне энергетикалық тиімді екен:



Ядро зарядының қарқынды өсуіне байланысты келесі кальций элементінен кейінгі – скандийде 3d күйі, 4p-күйге қарағанда энергетикалық тиімді. Себебі d – күйінде он электрон болғандықтан 3d орбиталь келесі элементтер атомдарында толтырылады:

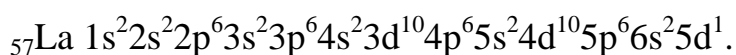


Атомдарында d – орбиталь толатын элементтерді d – элементтер деп атайды. 4-ші периодтық d-элементтерінде, төртінші энергетикалық қабат 18 электронға дейін толтырылады.

Аз энергия ережесіне сәйкес 3d – орбитальдары толғаннан кейін, келесі алты элементтің (Ga - Kr) сыртқы қабатының p – орбитальдары толады. Сонымен 4-ші период екі s – элементпен басталады да, алты p – элементпен аяқталады, бірақ 2-ші және 3-ші периодтармен салыстырғанда s- және p – элементтері арасында, он d – элемент орналасқан.

5-ші периодта энергетикалық қабаттардың қабат астыларының толтырылуы 4-ші периодтағыдай, бірінші екі қабатта (s - элементтер Rb және Sr) және соңғы алты (p-элементтер In - Xe) сыртқы қабат толтырылады. s– және p – элементтерінің арасында он d – элемент орналасады (Y - Cd), оларда сыртқы қабат алды d – орбиталдар толтырылады (4d – қабат асты).

Алтыншы период 32 элементтен тұрады және екі s – элементтен басталады (Cs және Ba). Одан әрі лантанда d орбитал тола бастайды, сыртқы қабат алды (5 d қабат асты):



Лантаннан кейінгі 14 элементте (Ce – Lu) ядро зарядының құнарлы өсуіне байланысты 4f – күйі, 5d күйінен энергетикалық тиімді. Сондықтан осы элементтерде 4f – орбиталдары толтырылады (сырттан екінші квант қабаты). Осыдан кейін 5d –орбиталдары толады (Hf - Hg). Осы қабат алты p – элементпен аяқталады (Tl - Rn). Сонымен алтыншы периодта екі s – элементтен, он d – элементтен және алты p – элементтен басқа тағы онтөрт f-элемент орналасқан.

Жетінші периодта екі s – элемент (Fr и Ra), одан кейін d –элемент Ac және онтөрт f – элементтер, (Th - Lr) одан әрі тағы d –элементтер (Ku және реттік нөмірі 105 ке тең элемент). Жетінші период аяқталмаған.

Мәліметтер ядролық зарядтардың өсу өлшемі бастапқы электрондық құрылысының қайталану периодтық заңдылығы бойынша жүретінін көрсетеді, демек элементтердің қайталану қасиеттерін де.

Еркін атомдардың радиусы үшін теориялық түрде есептелген бастапқы ішкі электрондық бұлттардың тығыздығының максимумдылығы қабылданған. Бұл орбитальды радиус. Атомдық және иондық радиустарының өзгерулерінің периодтық сипаттамасы бар. Периодта олардың өлшемдері үлкейсе, ядролық зарядтардікі кішірейеді. Топшаларда – үлкейеді. Неғұрлым қышқылдық дәрежесі жоғары болса, соғұрлым атомдық және иондық радиустары үлкен болады.

Химиялық элементтердің қасиеттері бойынша орналастырудың дұрыстығын 1913 жылы ағылшын ғалымы Мозли дәлелдеді. Ол рентген

спектрін зерттеу барысында элементтер ядросының зарядын анықтап, ядро заряды реттік нөміріне сәйкес келетінін дәлелдеді.

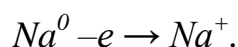
Үлкен периодтарда d және f-элементтерінің ядро зарядтарының өсуіне байланысты радиустарының кішіреюі өте баяу жүреді. Себебі, бұл электрондар қабат астындағы қабатқа байланысты орналасқандықтан электронның тығыздалуына байланысты болады.

Периодтарда солдан оңға қарай элементтер атомдарының радиустарының кішіреюіне байланысты, олардың металдық қасиеттері азайып, бейметалдық қасиеттері артады.

Элементтер атомдарының радиустары неғұрлым үлкен болса, оның сыртқы валенттік электрондары ядроға әлсіз тартылып оңай үзіліп кетеді, элементтер атомдарының радиустары неғұрлым кіші болса, электрондар ядроға күшті тартылып тұрады. Әр периодта элементтердің ядро зарядтарының өсуіне байланысты олардың радиустары кішірейеді:

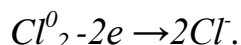
II пер.	Li	Be	B	C	N	O	F
ядро заряды	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9
Атом радиусы, нм	0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,066	0,064

Атомнан электронды үзу үшін энергия жұмсалады, оны *иондану энергиясы* (J) деп атайды. Иондану энергиясы (эВ) немесе (кДж/моль) өлшенеді:



Әр периодтың басында тұрған сілтілік металдың иондану энергиясының мөлшері аз болады, ал сол период бойынша элементтердің реттік нөмірлері өскен сайын иондану энергиясының мәні де арта береді.

Химиялық реакцияларда қай элементтің атомы электрон беретінін, ал қай элементтің атомы электрон қосып алатынын анықтау үшін әр элементтің иондану энергиясын (J), электрон қосып алғыштығын (E) есепке алу керек. Атомға бір электрон қосылу нәтижесінде теріс зарядты ион түзелген кезде бөлінетін энергияны электрон *қосып алғыштық* деп атайды, өлшенеді (эВ) немесе (кДж/моль):



Элементтер атомдарының осы айтылған екі қасиетін, біріктіріп сипаттау үшін электр терістік деп аталатын ұғым енгізілген.

Элементтің электртерістігі (ЭТ) оның тондану энергиясымен электрон қосып алғыштығының қосындысына тең:

$$ЭТ = J + E$$

3 дәріс. Химиялық байланыс.

Дәрістің мақсаты: химиялық байланыстардың маңызды түрлерін анықтау.

Химиялық байланыстар атомдардың әрекеттесуі нәтижесінде пайда болған екі атомдық немесе көп атомдық тұрақты жүйелерде (молекулаларда, кристалдарда) түзіледі.

Ковалентті химиялық байланыс. Сутегі атомы бір протоннан, бір электроннан тұрады. Осындай екі атом бір-біріне *жақындасқанда* бір атомның ядросымен екінші атомның электронының арасында *тартылыс күші*, ал екі атомның ядролары мен электрондарының арасында тебу күші пайда болады.

Екі атомның белшектерінің бірін-бірі тебу күштері олардың өзара тартылу күштеріне тең болғанда тұрақты жүйе — молекула түзіледі.

Атомдардан молекула түзілуінің ең басты шарты — молекула түзілгенде *энергияның бөлінуі*, яғни атомдардың энергия қорынан *молекуланың энергия қоры* аз болуы керек.

Электрондарының спиндері параллель сутегінің екі атомы жақындасқанда жүйенің энергия қоры көбейе береді. Мұндай атомдарды бір-біріне жақындастырып, арасында химиялық байланыс түзу үшін кеп энергия жұмсау керек болады да, молекуланы тұрақсыз етеді, яғни химиялық байланыс түзілмейді.

Химиялық байланыстар түзілген кезде энергия бөлінетіндіктен ол байланыстарды үзу үшін энергия жұмсалады. Оны байланысты *үзу энергиясы* деп атайды.

Химиялық байланысты үзу энергиясы химиялық байланыстың түзілу энергиясына тең, бірақ таңбасы қарама-қарсы. Химиялық байланыс энергиясы – байланыстын мықтылығын сипаттайтын оның ең негізгі көрсеткіштерінің бірі.

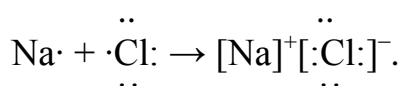
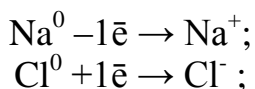
Химиялық байланыстардың *ұзындығы* және байланыстар арасындағы *бұрыштар*. Энергияның ең аз мөлшеріне сәйкес келетін ядролардың орташа ара қашықтығын *химиялық байланыстың ұзындығы* деп атайды $I_{\text{байл}}$.

Мысалы кейбір қосылыстардың байланыс ұзындығы мен байланыс энергиясы төменде келтірілген:

	H—H	O=O	N=N	H—Cl
$I_{\text{байл}}$ (нм)	0,074	0,1207	0,1094	0,1274
$E_{\text{байл}}$ кДж/моль	458,9	213,9	803,7	486,5

Егер молекуланың құрамына бірнеше (үш немесе одан да кеп) атомдар кіретін болса, олардың молекуладағы орналасу реті байланыс ұзындығынан басқа, байланыстардың *арасындағы бұрыштар* арқылы анықталады.

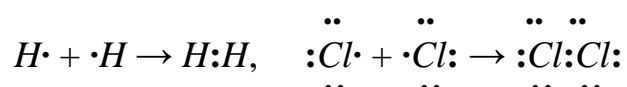
Иондық байланыс. Иондық байланыс оң және теріс зарядталған иондардың бірін-бірі электрстатикалық күшпен тартудың нәтижесінде түзіледі.



Қарсы зарядталған иондар түзіліп, олар бір-біріне тартылады. Иондық байланыс иондардың электростатикалық өзара әсерімен түсіндіріледі және ковалентті байланыстың бір түрі болып табылады.

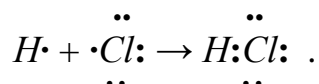
Атомдардың электрон бұлттары әрекеттесіп бір-бірімен қаптасуы нәтижесінде түзілген молекулалық электрон бұлты немесе молекулалық орбиталь екі атомға да ортақ болатын химиялық байланысты *ковалентті байланыс* деп атайды.

Полюссіз ковалентті байланыс бірдей атомдардың арасында түзіледі. Бір элементтің атомдарының электртерістігі бірдей болады да, екі ядроның арасындағы молекулалық электрон бұлтына бірдей күшпен әсер етеді (H_2 , Cl_2 , O_2).



Полюссіз ковалентті байланыс әртүрлі атомдардың арасында да электртерістіктері бірдей немесе ете жақын болуы керек.

Полюсті ковалентті байланыстар әртүрлі атомдардың арасында түзіледі. Өйткені молекуладағы әр атомның электртерістігі әр түрлі болады да, атомдардың арасында түзілген молекулалық электрон бұлты электртерістігі басым элементтің атомына қарай ығысады:



Электрон-ион бұлтының ығысуын *поляризация* деп атайды. Осындай біржақты поляризацияның нәтижесінде молекуладағы оң зарядтар мен теріс зарядтардың «ауырлық орталығы» бір нүктеде түйіспейді де, олардың арасында белгілі бір қашықтық пайда болады. Мұндай молекулаларды *полюсті* деп атайды.

Молекуладағы оң зарядтар мен теріс зарядтардың «ауырлық орталықтарының» ара қашықтығын *дипольдың ұзындығы* деп атайды. Поляризация көбірек болса дипольдың ұзындығы да көбірек болады, яғни молекуланың полярлығыда де артады.

Молекуланың полярлығын анықтау үшін *дипольдік моменттің* (μ_p) мәнін табады. Дипольдік момент пәрменді зарядтын (δ) дипольдың ұзындығына (ℓ) көбейткенге тең:

$$\mu_p = \delta \cdot \ell \quad (Кл \cdot мО).$$

Дипольдық момент және дебаймен (D) өлшенеді (Голландия физигінің фамилиясы). Молекулалардың тұрақты дипольдық моментінің мәні 0-ден 10 дебайға дейін өзгереді.

Полюссіз молекулалардағы дипольдың ұзындығы $\ell=0$ болғандықтан $\mu_p=0$ яғни олардың тұрақты дипольдық моменті болмайды.

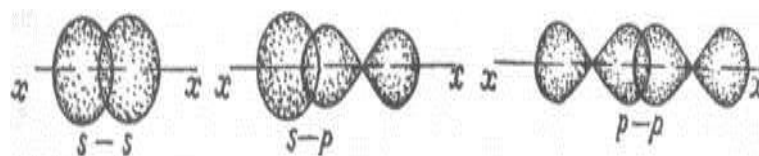
Полюсті молекулалардың дипольдық моменті нөлден үлкен болады да, 3,5—4 дебайға дейін жетеді.

Валенттік байланыс теориясы - молекуладағы атомдардың арасындағы химиялық байланыс бір немесе бірнеше жұп электрондар арқылы түзіледі. Бұл теория бойынша әрекеттесетін атомдардың дара электрондарының бұлттары бір-бірімен қаптасып екі ядроның арасында жататын молекулалық электрон бұлттын немесе химиялық байланыс түзеді.

Ковалентті байланыстың негізгі ерекшеліктеріне олардың *қаныққан болуы, бағыты және полюстенуі жатады*. Ковалентті химиялық байланыс түзілгенде әрекеттесетін элементтер атомдарының дара электрондарының бұлттары бір-бірімен қаптасып, молекулалық электрон бұлттын түзеді, яғни олардың дара электрондары ортақтасып екі ядроны бірдей айналатын жұп электрондарға айналады.

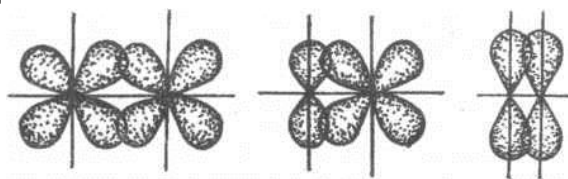
Сөйтіп атомдардың дара электрондарының жұптасуының нәтижесінде олардың валенттік байланыстары *қанығады*, яғни атомдардың артық сыңар электрондары қалмайды. Осының нәтижесінде әрбір түзілген молекуланың құрамы тұрақты болады.

Сигма σ — байланысы. Ол әрекеттесуші атомдардың центрін қосатын, ось бойымен электрондық бұлттардың қайта жабылуы кезінде *түзеледі*:



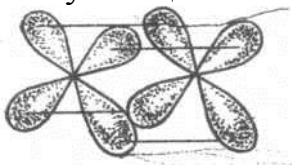
екі *s*-, екі *p*-, екі *d*-орбитальдар және *s*-пен *p*-, *d*-мен *s*-, *d*-мен *p*-орбитальдар әрекеттескенде түзілуі мүмкін.

Пи π — байланысы. Атомдардың электрон орбитальдарының бір-бірімен қаптасуы арқылы түзілген молекулалық орбиталь сол атомдардың ядроларын байланыстыратын белдеу сызығына тік бұрыш жасай жатса, оны *пи- байланысы* дейді



байланысы ядроларды қосатын белдеу сызығының екі жағына орналасады, яғни, *пи — байланысы* түзілгенде белдеу сызыққа перпендикуляр орналасқан *p-p*, *p-d*, *d-d* - электрон орбитальдарында болады

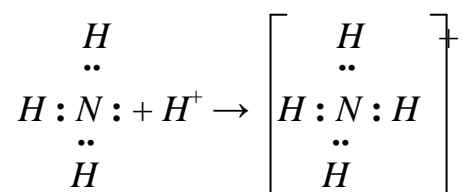
дельта δ байланысы. δ -байланысты параллель жазықтықтарда жатқан екі *d*-орбитальдар өздерінің төрт күлтелерімен түгел бір-бірімен қаптасуының нәтижесінде түзіледі



Металдық байланыс. Металдық кристалдық торлардың түйіндерінде металдардың иондары орналасады, олардың арасында валенттік электрондар қозғалып жүреді. Бұл электрондар барлық иондарға ортақ болады. Осындай көптеген электрондармен көптеген иондардың арасындағы байланыс металдық байланыс деп аталады. Сондықтан Ме мықты, жылтыр, қиын балқиды және кайнайды.

Донорлы-акцепторлық механизмы

Молекуланың біреуінің жұп электрондары болады ол –донор, ал екінші молекуладағы атомның біреуінің бос орбиталі болады ол- акцептор.



4 дәріс. Химиялық термодинамиканың негіздері

Дәрістің мақсаты: жүйедегі энергияның бір түрден екінші түрге ауысуын түсіндіретін термодинамиканың заңдарымен танысу. Термодинамикадағы энтальпия, энтропия ұғымдарын, Гиббс энергиясын білу.

Химиялық термодинамика – термодинамиканың заңдарың химиялық процестерге қолданады – сөзі гректің «термос» – жылу және «динамос» – күш, қозғалыс. Химиялық реакциялар кезінде байқалатын энергияның бір түрден басқа түрге айналуын, реакциялардың осы жағдайда өздігінен жүру шегін, сонымен қатар химиялық тепе-теңдіктің болу жағдайларын анықтайтын ғылым.

Термодинамика жүйелерді зерттейді.

Жүйе дегеніміз бір-бірімен әрекеттесу жағдайындағы және өзін қоршаған ортадан ойша бөлектелген бірнеше заттардың жиынтығы.

Жүйенің күйін оның *температурасы, қысымы, көлемі, массасы* сипаттайды. Бұлардан басқа жүйенің күйін және онда болып жататын өзгерістерді сипаттау үшін оның *ішкі энергиясының ΔU , энтальпияның ΔH , энтропияның ΔS , Гиббс энергиясының ΔG* қалай өзгеретінін білу керек.

Химиялық реакциялардың жылу эффектісі.

Термодинамиканың бірінші заңы – энергияның әртүрлі формалары бір-біріне тек эквивалентті мөлшерде ауысады. Басқаша сөзбен айтқанда, сыртқы ортамен зат және энергия алмаспайтын жекеленген жүйенің барлық энергия түрлерінің қосындысы әр уақытта тұрақты болады. Жекеленген жүйе жылу сіңіру арқылы бір күйден екінші күйге ауысқанда жұмсалған жылу (Q) мөлшері жүйенің ішкі энергиясын (ΔU) өзгертуге және белгілі бір жұмыс (A) жасауға пайдаланылады

$$Q = \Delta U + A$$

Келтірілген теңдеу термодинамиканың бірінші заңының математикалық өрнектелуі немесе термодинамикаға қолданылған энергияның сақталу заңының өрнектелуі.

Мұндағы Q – жүйенің сіңірген жылуының мөлшері;

ΔU – жүйенің ішкі энергиясының өзгеруі;

A – жүйенің істеген жұмысының мөлшері.

Жүйенің ішкі энергиясы – молекулалардың, атомдардың, иондардың, электрондардың кинетикалық және потенциалдық энергияларының қосындысынан тұратын толық энергиясы. Жүйенің ішкі энергиясының (U) абсолюттік мәнін анықтауға болмайды, сондықтан жүйе бір күйден (U_1) екінші күйге (U_2) көшкенде байқалатын ішкі энергияның өзгеруін $\Delta U = U_2 - U_1$ анықтайды.

Химиялық реакциялар үшін жүйенің жасайтын жұмысы

$$A = P \cdot \Delta V.$$

мұндағы A – жүйенің жасайтын жұмысы;

ΔV – жүйе бір күйден екінші күйге ауысқандағы өзгерген көлем;

P – қысым.

Химиялық реакциялар жүру жағдайларына қарай негізінен *изобара-изотермиялық және изохора-изотермиялық* болып бөлінеді. *Изобара-изотермиялық* реакциялар тұрақты қысым мен *температурада* жүреді. *Изохора-изотермиялық* реакциялар тұрақты көлемде және тұрақты *температурада* жүреді. Мұндай реакцияларды жабық ыдыстарда (автоклавтарда) жүргізеді.

Термодинамиканың бірінші заңын изохора-изобаралы реакцияларға қолдануды қарастырайық. Заңның математикалық өрнектелуі мынадай:

$$Q_v = \Delta U + A = \Delta U + P\Delta V.$$

Изохора-изотермиялық реакциялар жүргенде жүйенің *көлемі* өзгермейді

$$\Delta V = 0,$$

олай болса, өзгерген көлемнің қысымға көбейтіндісі де, соған сәйкес істелетін жұмыстың мөлшері де, нөлге тең болады. Бұдан шығатын қорытынды изохора-изотермиялық реакциялар жүрген кезде жұмсалатын жылудың мөлшері жүйенің ішкі энергиясын өзгертуге ғана жұмсалады.

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U.$$

Егер жүретін химиялық реакциялардың *қысымы* тұрақты болса, бөлінетін немесе сіңірілетін жылудың мөлшері жүйенің ішкі энергиясын өзгертуге және сыртқы қысымға қарсы жұмыс жасауға жұмсалады.

$$Q_p = \Delta U + A = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1),$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad \Delta H = \Delta U + P\Delta V,$$

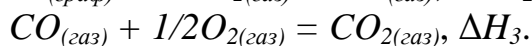
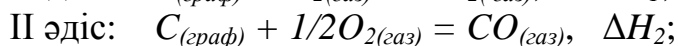
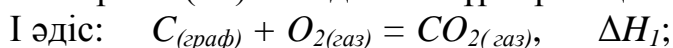
ΔH – жүйенің *энтальпиясы* деп аталады. Химиялық реакцияларға қатысатын және түзілетін заттармен бірге реакцияның жылу эффектісі көрсетілген теңдеулерді термохимиялық теңдеулер дейді. Термохимиялық теңдеулерді жазғанда термодинамика бойынша бөлінген жылу теңдеудің оң жағына минус (–) белгісімен, ал сіңірілген жылу плюс (+) белгісімен

көрсетіледі. Реакциялардың жылу эффектілерін сан жағынан зерттейтін ғылымның бірі *термохимия* деп аталады.

Термохимияның негізгі заңын 1840 жылы орыс ғалымы Г.И. Гесс ашты, ол Гесс заңы деп аталады және былай айтылады:

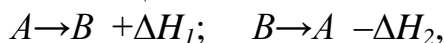
Реакцияның жылуы (энтальпиясы) – реакцияның қандай жолмен жүруіне байланысты емес, тек реакцияларға қатысатын бастапқы заттардың және реакция нәтижесінде түзілетін заттардың түріне және күйіне ғана байланысты.

Көміртегі (IV) оксидін екі түрлі реакция жәрдемімен алуға болады.



Г.И. Гесс заңынан бірнеше салдар шығады. Олардың аса маңыздылары мыналар:

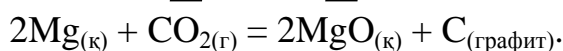
Тура реакцияның жылу эффектісі кері таңбамен алынған кері реакцияның жылу эффектісіне тең.



мұнда Гесс заңынан шығатын салдар бойынша $\Delta H_1 = -\Delta H_2$ тең болады.

Реакцияның жылу энтальпиясы оның нәтижесінде түзілген заттардың түзілу жылуларының (энтальпияларының) қосындысынан реакцияға қатысқан заттардың түзілу жылуларының қосындысынан алып тастағанға тең. Реакция теңдеуіндегі заттардың алдындағы коэффициенттері олардың сәйкес түзілу жылуларына көбейткіш болады.

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{өнім}}^0 - \sum \Delta H_{\text{баст.зат}}^0,$$



Гесс заңы бойынша бұл реакцияның жылу эффектісін былай табады:

$$\Delta H = 2\Delta H_{\text{MgO}}^0 - \Delta H_{\text{CO}_2}^0 = -601,8 \cdot 2 + 393,5 = -801,1 \text{ кДж}.$$

Жылу эффектісін өлшеу үшін *калориметрді* пайдаланады. Оларда реакцияларды белгілі мөлшерімен жүргізеді және температураның өзгерісі бойынша бөлінген (немесе сіңірілген) жылу мөлшерін өлшейді.

Заттардың жану энтальпиясы $\Delta H_{\text{ж}}^0$ – деп стандартты жағдайда, тиісті жоғары оксидтерді түзе жүретін заттың бір молінің оттекпен тотығу реакциясындағы өзгеруін айтады.

Гесс заңының екінші салдары: *химиялық реакцияның жылу эффектісі бастапқы заттардың жану жылулықтарының қосындысынан реакция өнімдерінің жану жылулығының қосындысын шегергенге тең*

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_{\text{жану баст.зат}}^0 - \sum \Delta H_{\text{жану өнім}}^0.$$

Энтропия. Екі газдың молекулалары бір-бірімен өздігінен араласып, біраздан кейін ыдыстың барлық көлеміне біркелкі тарайды. Араласу кезінде жүйенің қысымы, температурасы, энергиясы өзгермейді, газдар да бір-бірімен әрекеттесе қоймайды, бірақ газдардың араласу процесі өздігінен жүрді. Бастапқы күйде ыдыстың әр бөлімінде әр газдың молекулалары өзара белгілі бір ретпен орналасқан еді, ал екі газдың молекулалары араласқаннан кейін

жүйеде ретсіздік байқалады.

Энергиясы өзгермей өздігінен жүретін процестер жүйеде реттілік азайып күшейетін бағытта жүреді. Жүйедегі *ретсіздіктің* сандық мәнін *энтропия* анықтайды, оны S әрпімен белгілейді. Егер жүйе бір күйден (1) екінші күйге (2) ауысатын болса, онда оның энтропиясының өзгеруін былай табады:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Энтропияның сандық мәні $Dж/(моль \cdot K)$. Заттардың әртүрлі агрегаттық күйлерін олардың осы жағдайдағы қасиеттері деп қатал тиісті энтропияларының сандық мәні арқылы көрсетуге болады. Заттың қатты күйден сұйық күйге, сұйық күйден газ күйіне ауысқанда энтропияларының өсетінін байқауға болады.

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S_{\text{онім}}^0 - \sum \Delta S_{\text{баст.зат}}^0.$$

G – *изобара-изотермиялық потенциал немесе Гиббстің еркін энергиясы*

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Тұрақты қысымда және тұрақты температурада изобара-изотермиялық реакциялардың өздігінен жүруіне энтальпиялық және энтропиялық факторлардың әсері изобара-изотермиялық потенциалдың өзгеруін анықтайды. Химиялық реакцияның изобара-изотермиялық потенциалдың өзгеруі энтальпиялық және энтропиялық факторлардың айырмасына тең.

$$-\Delta G = W_p^{\max} - \text{изобара-изотермиялық жағдайда.}$$

Бұл функцияның өзгеру белгісі, сол заттар арасындағы реакцияның өздігінен жүру мүмкіндігін анықтайды:

- егер $\Delta G < 0$ – онда реакция тура бағытта мүмкін;
- егер $\Delta G > 0$ – онда реакция мүмкін емес;
- егер $\Delta G = 0$ – онда реакция тура және кері бағытта мүмкін, және реакция кайтымды.

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{\text{онім}}^0 - \sum \Delta G_{\text{баст.зат}}^0.$$

Гельмгольц энергиясы

Изохоралы-изобаралы процестердің тепе-теңдік кезіндегі жүйенің жасайтын жұмысы тең

$$A_v^{\max} = -\Delta F_T,$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

F – реакцияның жүру бағытын және жүру шегін сипаттайды.

Химиялық реакциялардың бағытына температураның әсері

ΔH	ΔS	ΔG	Реакция бағыты	Мысалы
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Кез келген температураларда тура реакция өздігінен жүретін бола алады	$C_{граф} + 1/2O_2 = CO$
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Кез келген температураларда тура реакция өздігінен жүре алмайды	$CO = C_{граф} + 1/2O_2$
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ $\Delta G > 0$	Тура реакция төменгі температураларда өздігінен жүре алады және кері реакция – жоғары температурада	$CaO + CO_2 = CaCO_3$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ $\Delta G < 0$	Тура реакция жоғары температура кезінде, ал кері реакция – төменгі температура кезінде өздігінен жүре алады	$CH_4 + 2H_2O_{(g)} = CO_2 + 4H_2$

5 дәріс. Химиялық реакциялардың жылдамдығы

Дәрістің мақсаты: химиялық реакциялардың жылдамдығының концентрациядан тәуелділігін білу, химиялық реакциялардың жылдамдығын және температуралық коэффициенттерін есептеу, химиялық тепе-теңдікті анықтауда Ле-Шателье принципін пайдалана білу.

Химиялық кинетика — химияның химиялық процестерінің жылдамдығын және жүру заңдылықтарын қарастыратын бір саласы.

Химиялық реакциялар әрекеттесуші заттардың түріне қарай *гомогенді* және *гетерогенді* болып екіге бөлінеді. Гомогенді реакциялардың жылдамдығы әрекеттесуші заттардың табиғатына, қойыртпалығына, температураға, қысымға, катализатордың қатысуына, ал гетерогенді реакциялардың жылдамдығы осы айтылғандардан басқа фазаның жүктелген жеке бөліктерінің күйіне, жылу және масса алмасу жағдайларына және т.б. тәуелді.

Химиялық реакцияның жылдамдығы дегеніміз – әрекеттесуші заттардың біреуінің концентрациясының уақыт бірлігінде өзгеруі.

$$\Delta t = t_1 - t_2, \quad v = \pm \Delta C / \Delta t, \text{ моль/мин,}$$

$$\Delta c = c_1 - c_2.$$

Химиялық реакция барысында реакцияға кіретін заттар концентрациясы

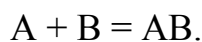
азайып, реакция өнімділігінің концентрациясы жоғарылайды.

$$v_{\text{гомог.}} = \Delta C / V \cdot \Delta t, \text{ моль/мл} \cdot \text{мин.},$$

$$v_{\text{гетер.}} = \Delta C / S \cdot \Delta t, \text{ моль/см}^2 \cdot \text{мин.}$$

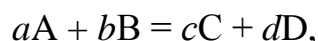
Реакцияның жылдамдығы көптеген факторларға байланысты: әрекеттесуші заттардың концентрациясына, температураға, катализаторға:

1) Концентрацияның әсері.



Әрекеттесуші заттар A, B, өнім – AB.

Химиялық реакция жылдамдықтарының концентрацияға байланысты артуының мәнін химиялық кинетиканың негізгі заңы (*әрекеттесуші массалар заңын* 1868 ж. Гульдберг және Вааге ашқан) түсіндіріп береді: *тұрақты температурадағы химиялық реакцияның жылдамдығы әрекеттесуші заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне тура пропорционал болады.*



$$v_{\text{тура}} = k[A]^a \cdot [B]^b,$$

$$v_{\text{кері}} = k[C]^c \cdot [D]^d.$$

k – жылдамдық константасы, олар әрекеттесуші заттар табиғатына, температураға тәуелді, бірақ концентрацияға тәуелді емес.

Егер $[A] = [B] = 1$, онда $v = k$ жылдамдық константасына тең болады.

2) Жылдамдыққа температураның әсері.

Әрекеттесуші массалар заңы кезкелген температураға сәйкес, бірақ тұрақты жылдамдықта температураның әсерінен өседі. Жылдамдыққа температураның әсерін *Вант-Гофф ережесі* сипаттайды: *реакция температурасын әр бір 10°C көтергенде, реакция жылдамдығы 2 немесе 4 есе артады.*

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}.$$

γ – температуралық коэффициент;

v_{t_2}, v_{t_1} – t_1, t_2 температурасындағы реакция жылдамдықтары.

3) Реакция жылдамдығының катализатор қатысына тәуелділігі.

Катализатор – химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын зат. Реакцияға қатысып, процесті тиімді жолмен жүргізеді, бірақ реакция соңында бастапқы қалпын сақтап қалады.

Катализаторлар *гомогендік* катализдің *катализаторлары* және *гетерогендік* катализдің *катализаторлары* болып екі топқа бөлінеді. Гомогендік катализдің катализаторларына қышқылдар, негіздер, кейбір металл кешендері жатады. Гетерогендік катализдің катализаторларына металдар, металл оксидтері, сульфидтер жатады. Өнеркәсіпте кең қолданылатын көптеген катализатор бірнеше сынамалар жүргізу арқылы тәжірибелік жолмен алынады. Гомогендік катализде еритін қышқылдар мен

негіздер, гетерогенді катализде – қышқылдық (жасанды және табиғи алюмосиликаттар, Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , силикагель) және негіздік (CaO , BaO , MgO , CaNH_2) қасиеттерге ие қатты денелер бола алады. Катализдік тотығу-тотықсыздану реакциялары үшін кең таралған катализатор ауыспалы металдар - Pt, Pd, Ni, Fe, Co және олардың қосылыстары (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_3 , Cr_2O_3), сульфидтер (MoS_2 , WS_2 , CoS), құрамында ауыспалы валентті элементтері (ZnO , CdO , ZnS) жоқ шала өткізгіштер.

Жылдамдығы өзгертін реакциялардың түрлеріне байланысты катализатор *гидрогендеу* катализаторы, *дегидрогендеу* катализаторы, *тотықтыру* катализаторы, *полимерлеу* катализаторы, *мұнай өңдеу* процестерінің катализаторы, CO мен H_2 негіздегі синтездің катализаторы, тағы басқа болып бірнеше топқа бөлінеді. Қазіргі уақытта химия өнеркәсібіндегі барлық процестердің 70%-ке жуығы катализатор қолдану арқылы жүреді. Катализаторлардың әсерін баяулататын немесе мүлдем тоқтататын заттар катализаторлар *улары* деп аталады. Катализатордың улануы *қайтымды* және *қайтымсыз* болады. Мысалы, аммиактың темір катализаторында синтезделу реакциясында оттектің қосылыстары темірді қайтымды уландырады, ал күкірттің қосылыстары қайтымсыз уландырады. Уландыруды болдырмау үшін катализаторға келетін реакциялық қоспаны өте мұқият тазарту керек. Органикалық қосылыстардың реакцияларында (крекинг, изомерлену, дегидрлеу, тағы басқа) катализатордың улануы көбіне полимерлік қабыршықтардың түзілуінен болады, өйткені олар катализатор бетін жабады. Мұндай жағдайда катализаторды регенерациялау (қалпына келтіру) үшін қабыршақты ауа үрлеп жағады. Егер катализатор қайтымсыз уланса, оны регенерациялау үшін реактордан шығарып алып катализатор улануын кетіретін еріткіштермен жуады.

Химиялық реакция жылдамдығына температураның әсерін активтендіру теориясының көмегімен жақсы түсіндіруге болады. Бұл теория бойынша, химиялық реакцияға тек белгілі бір энергиясы бар активті молекулалар кіріседі. Активсіз молекулаларды активті күйге айналдыру үшін қосымша энергия жұмсалады. Бұл процесті *активтендіру* деп атайды. Температура жоғарылағанда активті молекулалар саны лезде өсіп, реакция жылдамдығы артады. Әрекетесетін заттар молекулаларын активтендіру үшін жұмсалатын энергияны *активтендіру энергиясы* деп атайды. Химиялық реакция жылдамдығы активтендіру энергиясына толық бағынады. Активтендіру энергиясы неғұрлым төмен болса, реакцияның жылдамдығы да жоғары болады.

Егер активтендіру энергиясы жоғары болса, реакция жылдамдығы баяу жүреді.

Реакцияның жылдамдық тұрақтысының *активтендіру энергиясы* мен температурадан тәуелділігі Аррениус теңдеуімен өрнектеледі:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

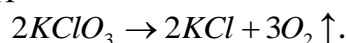
мұндағы k_0 – пропорционалдылық коэффициенті;

e – натуралдық логарифмдер негізі;

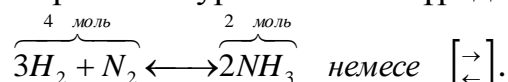
E_a – активтендіру энергиясы.

Химиялық реакциялар *қайтымды* және *қайтымсыз* болып екі топқа бөлінеді. *Қайтымды* реакциялар – реакция өнімдері бір-бірімен әрекеттесіп, бастапқы заттарды қайтадан түзетін реакциялар.

Қайтымсыз реакция – бастапқы заттардың біреуі немесе екеуі де таусылғанша ақырына дейін жүреді.



Қайтымды реакция – кері және тура бағытта жүреді.



Егер бірқалыпты үрдісте кері және тура реакция жылдамдықтары бір-біріне тең болса, бұл жағдайды тепе-теңдік күй деп атайды.

$$v_{\text{тура}} = v_{\text{кері}}.$$

Химиялық тепе-теңдік күйдегі әрекеттесуші заттардың концентрациясын *тепе-теңдік концентрациялары* деп атайды.

Химиялық тепе-теңдікке әртүрлі факторлар әсер етеді. Осы әсер ету жағдайы Ле-Шателье қағидасымен сипатталады:

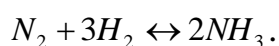
Тепе-теңдік күйдегі жүйеге сырттан әсер етсе, тепе-теңдік сол әсерді баяулататын жаққа қарай ығысады.

1) Тепе-теңдіктің ығысуына концентрацияның әсері.

Егер әрекеттесуші заттар концентрациясын көтерсек, тепе-теңдік оңға – өнім жағына қарай ығысады. Әрекеттесуші заттар концентрациясын көтерсе, тепе-теңдік оңға өнім жағына қарай жылжиды, ал өнім концентрациясын көтерсе, тепе-теңдік солға, әрекеттесуші заттар жағына қарай жылжиды.

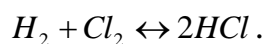
2) Тепе-теңдікке қысымның әсері.

а) Егер қысымды көтерсек, тепе-теңдік моль саны аз жаққа, бұл жүйеде оңға қарай ығысады.



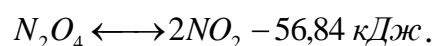
б) Егер қысымды төмендетсек, тепе-теңдік моль саны көп жаққа ығысады.

Егер көлем өзгермесе, қысым тепе-теңдікке әсер етпейді.



3) Тепе-теңдікке температураның өзгерісінің әсері.

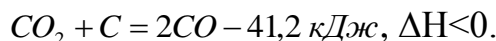
Температура төмендегенде, экзотермиялық реакция бағытына қарай ығысады.



Температура жоғарылағанда, солға ығысады (эндотермиялық реакция жағына).

Температура төмендегенде оңға ығысады (экзотермиялық реакция

жағына).



Реакцияның тепе-теңдік константасын $k_{m/m}$ мынадай теңдеу түрінде жазуға болады:

$$\frac{k}{k^1} = k_{m/m} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Мұндағы $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – A , B , C , D заттарының тепе-теңдік концентрациялары;

a , b , c , d – A , B , C , D заттарының алдындағы сәйкес коэффициенттер.

6 дәріс. Ерітінділер

Дәрістің мақсаты: электролит ерітінділерінің теориясын білу; ерітінділердің концентрацияларын есептеу, электролиттердің диссоциациялануын және гидролиз процесінің қандай жағдайларда жүретінін білу.

Ерітінді деп екі немесе бірнеше компоненттен тұратын гомогенді жүйелерді айтады. Компоненттердің агрегаттық күйі бойынша ерітінділерді үш топқа бөлуге болады: *газ* ерітіндісі – ауа, тұман, түтін; *сұйық* ерітінділер-судағы спирт, судағы күкірт қышқылы, газдардың сұйықтағы ерітінділері, сұйықтың сұйықтағы ерітінділері; *қатты* ерітінділер - әртүрлі металдардың құймалары.

Ерітінділер *еріген заттан* және *еріткіштерден* тұрады. Заттардың белгілі бір еріткіштегі ерігіштігі шектеулі болады. Сондықтан белгілі бір температурада берілген еріткіште ери алатын зат *еріткіш* деп аталады.

Дисперстік фазалар мен дисперстік ортаның агрегаттік күйлеріне байланысты ерітінділердің жіктелуі:

- 1) жүзгіндер бөлшектерінің $d \geq 10^{-6}$ м;
- 2) коллоидты ерітінділер бөлшектерінің $d \approx 10^{-6} - 10^{-9}$ м;
- 3) шын ерітінділер бөлшектерінің $d < 10^{-9}$ м.

Ерітіндіде иондарға – катиондар мен аниондарға бөлініп ыдырайтын заттарды *электролит* деп атайды. Осы заттардың ерітіндісі электр тогын өткізеді. Қышқылдар, негіздер және тұздар электролиттер болып табылады. Электролиттер молекулаларының катион мен аниондарға бөлініп ыдырау үрдісін *электролиттік диссоциация* деп атайды:



Сонда

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}, \quad (1)$$

K – диссоциациялану константасы.

Ыдырамаған молекулалардың концентрациясы мен иондар концентрациясының ара қатынасына байланысты барлық электролиттер

күшті, орташа және әлсіздерге бөлінеді. Егер заттардың молекулалары ерітіндіде толық бөлініп ыдыраса, онда оларды *күшті* электролиттер деп атайды (HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Ca(OH)₂, HMnO₄).

Егер заттардың молекулалары ерітіндіде толық бөлініп ыдырамаса, онда *орташа* немесе *әлсіз* электролиттер деп атайды (CH₃COOH, C₂H₅COOH, H₂CO₃, H₂S, Cu(OH)₂, Al(OH)₃, NH₄OH, су, HNO₂, H₂SO₃, H₂O₂, H₂SiO₃, HF, HCN). Орташа және әлсіз электролиттердің ерітіндісінде иондармен қатар ионды емес молекулалар бар. Электролиттің сандық сипаттамасы иондарға бөлініп ыдырауға мүмкіндік туғызатын электролиттік ыдырау дәрежесі (α) болып табылады. Бұл электролиттің жалпы санынан (N) қаншасы иондарға ыдырайтынын көрсетеді. Осы ерітіндіде иондарға бөлініп ыдырайтын молекула саны (n) мен ерітіндідегі электролит молекулаларының жалпы санының (N) арасындағы өзара қатынас электролиттік бөлініп ыдырау дәрежесіне тең.

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Диссоциациялану дәрежесі неғұрлым көп болса, электролит соғұрлым күштірек болады және мұндай ерітінді соғұрлым үлкен электр өткізгіштікке ие болады. Сондықтан диссоциациялану дәрежесін электр өткізгіштікті өлшеп табуға болады.

Диссоциациялану константасы мен дәрежесі келесі қатынаспен байланысқан (Освальдтың сұйылту заңы):

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{(1 - \alpha)},$$

мұнда C_M – электролиттің молекулалық концентрациясы.

Ыдыраудың шамасы диссоциация константасы мен дәрежесінің ара қатынасы Освальдтың сұйылту заңына байланысты

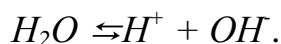
$$K = \alpha^2 \cdot C_M,$$

одан

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_M}}.$$

Ерітіндіні сұйылту ыдырау дәрежесінің өсетінін көрсетеді.

Сутектік көрсеткіш. Су әлсіз электролит болғандықтан өте аз мөлшерде сутек және гидроксид иондарына ыдырайды



Сутек иондарының концентрациясы ерітіндінің *қышқылдығын*, ал гидроксид иондарының концентрациясы *сілтілігін* көрсетеді.

Сутек және гидроксид иондарының концентрацияларының көбейтіндісі таза су үшін де және ерітінді үшін де *тұрақты* болады.

Судың диссоциациялануына *әрекеттесуші массалар заңын* қолданып, диссоциациялану константасын жазуға болады

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

$$[H^+][OH^-] = [H_2O] K. \quad (2)$$

Судың диссоциациялануы өте аз болғандықтан, диссоциацияланбаған молекулалар концентрациясы - $[H_2O]$ тұрақты шама деп қарауға болады. Сонда теңдеудің оң жағындағы екі шаманың екеуі де тұрақты шама, сондықтан олардың көбейтіндісі де $K[H_2O]$ тұрақты шама болады, оны K_{H_2O} деп белгілесек,

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \quad (3)$$

болады. Бұл тұрақты шаманы су иондарының көбейтіндісі дейді. Оның сандық мәнін табамыз.

$$K_{H_2O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Осыны басқаша да есептеуге болады, ол үшін

$$[H^+][OH^-] = K [H_2O].$$

Теңдігінің оң жағындағы екі тұрақты шаманың сандық мәнін табамыз. $[H_2O]$ дегеніміз судың диссоциацияланбаған молекулаларының концентрациясы, судың диссоциациялануы өте аз, бір литр судың ішіндегі диссоциацияланбаған молекулаларын, ондағы су молекулаларының барлығы диссоциацияланбаған деп қарап, оның мольдік концентрациясын табамыз - $1000 / 18 = 55,56$

Екінші тұрақты шама K ол $22^\circ C = 1,8 \cdot 10^{-16}$ тең, сонда $[H^+][OH^-] = [H_2O]K = 55,56 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$, бәрі бір $K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$ болады.

Су нағыз бейтарап зат. Сондықтан ішіндегі сутек және гидроксид иондарының концентрациялары тең болып, әр қайсысы 10^{-7} г-ион/л тең ерітінділер бейтарап ертінді болады. Қышқыл ерітінділерде сутек иондары көбірек, сілтілік ерітінділерде гидроксид иондары көбірек. Бірақ ерітіндіміз қышқыл не сілтілік болсын бәрібір H^+ және OH^- иондары концентрацияларының көбейтіндісі әр уақытта тұрақты болады.

Мысалы, ерітіндідегі гидроксид иондарының концентрациясы 10^{-9} моль/л болса, сутек иондарының концентрациясын былай табады

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Сутек иондары концентрациясының теріс таңбамен алынған ондық логарифмін сутектік көрсеткіш дейді және оны pH әріптерімен белгілейді

$$pH = -\lg[H^+].$$

Егер ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясы 10^{-4} болса, сутектік көрсеткіш 4 - ке тең.

$$pH = \lg[H^+] = -10^{-4} = 4.$$

Сутектік көрсеткіш арқылы ерітіндінің ортасын былай белгілейді.

Бейтарап ортада $pH = 7$

Қышқылдық ортада $pH < 7$

Сілтілік ортада $pH > 7$

Гидроксид иондарының концентрациясының теріс таңбамен алынған ондық логарифмін гидроксидтік көрсеткіш дейді және оны рОН әріптерімен белгілейді

$$pOH = - \lg[OH^-].$$

Егер ерітіндідегі гидроксид иондарының концентрациясы 10^{-8} болса, гидроксидтік көрсеткіш 8-ге тең

$$pOH = - \lg[OH^-] = - \lg 10^{-8} = 8.$$

Сутектік және гидроксид көрсеткіштерінің қосындысы 14 - ге тең.

Егер рН = 4 болса, рОН = 14-4 = 10

Ерітінділердің концентрациясын көрсету жолдары. Ерітінділердің маңызды сипаттамаларының біріне *концентрация* жатады. *Концентрация* – ерітіндінің немесе еріткіштің белгілі мөлшеріндегі еріген заттың мөлшері.

Массалық үлес (пайыздық үлес) – ерітін зат шамасының ерітіндінің жалпы шамасына пайыздық қатынасы, пайыздық үлес әр 100 г ерітіндіде еріген заттың (грамм) мөлшерін көрсетеді.

$$\omega = \frac{m_{зат}}{m_{еритінді}} \cdot 100\% .$$

Молярлық концентрация C_M – 1 л ерітіндідегі еріген заттың мөлшері

$$C_M = \frac{n}{V} ,$$

мұндағы M – еріген заттың молярлық салмағы, г/моль;

V – ерітінді көлемі, л;

$m_{зат}$ – еріген заттың шамасы, г.

Еріген зат шамасының ерітінді көлеміне қатынасы *моль/л* белгіленеді.

Мольдік үлес N – еріген зат санының немесе еріткіштің ерітіндідегі барлық зат санының мөлшеріне қатынасы. Еріткіш және бір еріген заттан тұратын жүйеде, соңғының мольдік үлесі тең

$$N = n_2 / (n_1 + n_2) .$$

Мұнда n_1, n_2 – еріткіштің және еріген заттың моль санына сәйкес.

Молярлық концентрация 1000 г еріткіште еріген заттың моль саны көрсетіледі

$$C_m = \frac{n}{m_2} = \frac{m_1}{M \cdot m_2} ,$$

мұндағы n – еріген заттың моль саны;

m_1 – еріген заттың массасы;

m_2 – еріткіштің массасы;

M – еріген заттың молярлық массасы.

Эквиваленттік немесе *нормальдық* концентрация – C_n еріген заттың грамм эквивалент шамасы

$$C_n = \frac{n}{V} .$$

Титр – еріген зат массасының ерітінді көлеміне қатынасын көрсетеді. Өлшем бірлігі: г/мл:

$$T = \frac{m}{V}, \quad T = \frac{\mathcal{E} \cdot C_H}{1000}.$$

Ерітіндідегі иондар жағдайын бағалау үшін *активті* – тиімділік ұғымы, иондар концентрациясының химиялық реакцияға сәйкестігі. Активті ион оның концентрациясына және коэффициент активтігінің көбейтіндісіне тең *коэффициент активтілігі f*:

$$a = f \cdot C.$$

Коэффициент активтілігі әртүрлі иондарға әртүрлі. Концентрацияның өзгеруіне байланысты былай өзгереді. Мысалы: егер $f < 1$, иондар арасындағы әрекеттесу оларды біріктіруге әкеледі. Егер $f \approx 1$, онда иондар арасындағы әрекеттесулері әлсіз болып келеді.

Сұйытылған ерітінділер табиғатына активтілік коэффициенті аз әсер етеді. Жуықтап алғанда, коэффициент активтілігі ионның зарядымен қатар ерітіндінің иондық күшіне тәуелді I , жартылай барлық ерітіндінің концентрациясының квадратына тең:

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n (c_i \cdot z_i^2),$$

мұндағы z – ионның заряды.

Дебай-Хюккель теориясына сәйкес, электролиттің активтілік коэффициенті ерітіндінің иондық күшімен келесі қатынаспен байланысқан:

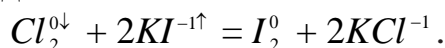
$$\lg = -A\sqrt{I}.$$

7 дәріс. Тотығу - тотықсыздану реакциялары. Электрохимиялық процестер

Дәрістің мақсаты: тотығу-тотықсыздану реакцияларының түрлерін, процестерін, шығару әдістерін үйрену, тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың қасиеттерін білу, электрохимиялық процестермен танысу.

Химиялық реакция кезінде әрекеттесуші заттар құрамындағы атомдар тотығу дәрежесін өзгерте жүретін реакциялар *тотығу-тотықсыздану реакциялары* деп аталады.

Тотығу дәрежесінің өзгеруі әрекеттесуші атомдар арасында электрондар алмаса жүретінін көрсетеді.



$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$ – электронды қосып алу, тотықсыздану процесі,

$2I^- - 2\bar{e} = I_2$ – электронды беру, тотығу процесі.

Әрекеттесуші заттардың атомының, молекуласының не ионының электронды беру процесін *тотығу* дейді. Тотығу кезінде тотығу дәрежесі артады.

Әрекеттесуші атомдардың, молекулалардың не иондардың электронды қосып алу процесін *тотықсыздану* дейді. Тотықсыздану кезінде тотығу

дәрежесі кемиді.

Химиялық реакция кезінде электрондарын беретін атомдар, иондар не молекулалар *тотықсыздандырғыш*, ал электрондарын қосып алатын атомдар, иондар не молекулалар *тотықтырғыш* болып саналады.

Ең маңызды тотықтырғыштар:

1) Ең маңызды элементар тотықтырғыштар бейметалдар (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2), тотықтырғыш роліндегі галогендер тотығу дәрежесі –1-ге, оттегінікі –2-ге ие болады.

2) Құрамында оттегі болатын қышқылдар мен тұздар арасындағы біршама маңызды тотықтырғыштар $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, концентрацияланған күкірт қышқылы, азот қышқылы және нитраттар, галогендердің оттекті қышқылдары.

Ең маңызды тотықсыздандырғыштар:

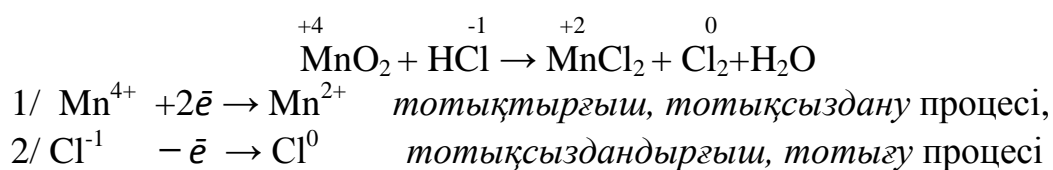
1) Элементар заттар арасындағы тотықсыздандырғыштар (белсенді) металдар (сілтілік, сілтілік- жер, цинк, алюминий, темір және т.б.), сондай-ақ, кейбір бейметалдар (сутегі, көміртегі, фосфор, кремний) жатады. Мұнымен қатар металдар қышқылдық ортада оң мәнді зарядталған иондарға дейін, сілтілік ортада гидроксидтерге дейін тотығады. Көміртегі CO және CO_2 -ге дейін тотығады.

2) Оттексіз қышқылдарда (HCl , HBr , HI , H_2S) және олардың тұздарында болып әдеттегі элементар заттарға дейін тотықсызданатын қасиеттері Cl -дан F -ға дейін күшейеді.

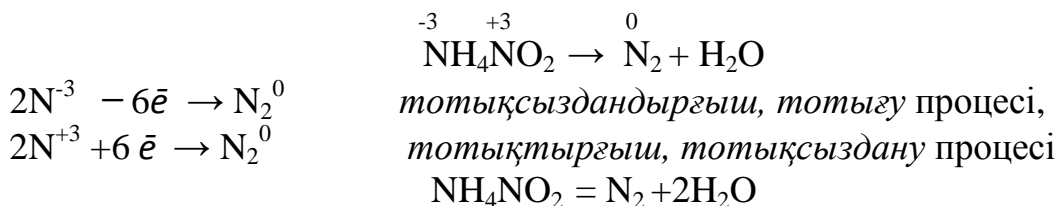
3) Тотығудың ең төменгі дәрежесіндегі металдар (Sn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{+2} иондары және т.б.) тотыға отырып, өздерінің дәрежесін көтереді.

Тотығу-тотықсыздану реакциялары *молекула аралық*, *молекула ішілік* және *диспропорциялану* тотығу-тотықсыздану реакциялары болып бөлінеді.

Молекулааралық тотығу-тотықсыздану реакциялары әртүрлі молекулалардағы элементтердің тотығу дәрежелері өзгеру арқылы жүреді:

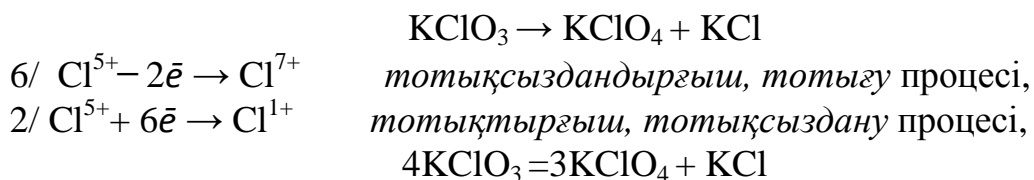


Молекула ішіндегі тотығу-тотықсыздану реакцияларына бір молекула ішіндегі әртүрлі элементтердің тотығу дәрежелері өзгеру арқылы жүреді:



Диспропорциялану тотығу-тотықсыздану реакциялары бір элементтің тотығу дәрежелері жоғарылау, әрі төмендеу арқылы жүреді:





Электрхимиялық процестер.

Кернеулер қатары металдардың химиялық қасиеттерін сипаттайды: металл неғұрлым сол жаққа қарай тұрса, соғұрлым ол химиялық белсенді, онайырақ тотығады және өз иондарынан қиынырақ қалпына келеді; бұл қатардағы әр металл өзінен кейінгі тұрған металдардың барлығын тұзды ерітіндіден ығыстырады; сутегіден солға қарай орналасқан металдардың барлығы оны ерітілген қышқылдардан ығыстырады; берілген екі металл бір-бірінен неғұрлым алыс орналасса, соғұрлым олардан құрылған гальваникалық элементтің ЭҚК-і көп болады.

Электродтық потенциалдардың түзілуі. Кез келген металдың кристалл торының түйінінде оң зарядты металл ионы орналасады. Металл иондары беттік қабаттан бөлініп гидратталған күйде ерітіндіге тарайды.

Металл иондары әсерінен ерітінді оң зарядталады да, металл пластинасы артық электрондар болғандықтан теріс зарядталады. Бірақ, металл катиондары онша алыстамай, теріс зарядты металл пластинасына тартылып, сол пластина айналасына орналасады. Соның нәтижесінде ерітіндіде екі қабат – қос электрлік қабат пайда болады.

Металл мен ерітінді арасында біршама *потенциал айырмасы* түзіледі. Металл иондарының ерітіндіге бөлінуі қайтымды процесс. Тепе-теңдік орнаған кездегі металл мен оны қоршаған ерітінді арасында пайда болған потенциалдар айырмасын *электродтық потенциал* дейді.

Әрбір электродтық потенциал металдың табиғатына, ерітіндідегі иондар концентрациясына және температураға тәуелді болады. Егер электродтық потенциал стандартты жағдайда өлшенетін болса – $T = 298 \text{ K}$ және $P = 10^5 \text{ Па}$, және металл пластинасы иондарының активтілігі бірге тең өз тұзының ерітіндісіне батырылған болса, оның электродтық потенциалы берілген температурада тұрақты шама болады. Осындай потенциалды *стандартты электродтық потенциал* дейді.

Металдардың стандартты электродтық қатары олардың химиялық қасиетін көрсетеді. Металдың стандартты электродтық потенциалының алгебралық мәні неғұрлым кіші болса, оның соғұрлым тотықсыздандырғыш қасиеті жоғары, тотықтырғыш қасиеті төмен болады.

Металдың электродтық потенциалының температураға және концентрацияға байланыстылығы мына теңдеуден (Нернст теңдеуі) көрінеді:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]^x}{[\text{Red}]^y} .$$

$R = 8,315 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$ – универсал газ тұрақтысы, $F = 96500 \text{ Кл}$ – Фарадей саны, T – абсолюттік температура, n – металл ионының заряды, $[\text{Ox}]$ және $[\text{Red}]$ – сәйкесінше, тотыққан және тотықсызданған формаларының

концентрациялары, моль/л.

Бұл теңдеуге 25°C (298 К) үшін тұрақтылардың мәндерін койғаннан кейін оның түрі мынадай болады:

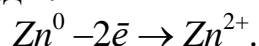
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}.$$

Гальваникалық элемент. Химиялық процестер кезінде электр тогы түзілетін болса, ондай процестерді *электрохимиялық процестер* дейді. Электрохимиялық процестерге гальваникалық элементтер, электролиз, металдар коррозиясы кезінде жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары жатады.

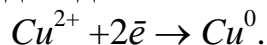
Егер тотықтырғыш кеңістіктерін бөліп, электрондарды металл өткізгіш бойымен жүргізетін болсақ, онда гальваникалық элемент аламыз. Яғни, гальваникалық элемент тотығу-тотықсыздану кезінде түзілетін химиялық энергияны электр энергиясына айналдырады.

Мысал ретінде Даниэль-Якоби элементінің жұмыс принципі қарастырайық: екі стақан алып, оларға мырыш және мыс тұздарының ерітіндісін құяды, сосын оларға өздерінің металл пластинасын батырады. Екі стақанды ерітінді толтырылған түтікше арқылы жалғастырады.

Мырыш және мыс пластинкаларын металл өткізгішпен қосқан кезде жүйеде электр тогы пайда болады:



Мырыштан бөлінген электрондар металл өткізгіш бойымен мыс арқылы $CuSO_4$ – беріліп, мыс тотықсызданады:



Осы кезде түтікше арқылы SO_4^{2-} ионы мырыш тұзы ерітіндісі жаққа өтеді.

Теңдеуден бұл қарапайым тотығу-тотықсыздану реакциясы екені көрініп тұр. Бірақ электрон металл өткізгіш арқылы ауысқандықтан бұл процесс кезінде химиялық энергия электр энергиясына айналып тұр.

Гальваникалық элементті электрохимиялық сызба-нұсқа түрінде жазады:



Мұнда бір сызық электрод пен ерітінді арасындағы шекті, ал екі сызық ерітінділер арасындағы шекті көрсетеді. Екі жағына жақша ішіне электродтар зарядын қояды. Анодты солға, катодты оңға жазады.

Гальваникалық элементтің жұмыс істеуіне қажетті шарт – электродтардағы потенциалдар айырымы, ол гальваникалық элементтің электр қозғаушы күші (ЭҚК) деп аталады. Әрбір жұмыс істейтін электр қозғаушы күші – оң таңбалы болады. Кезкелген бейметалдық элементтің электр қозғаушы күшін электродтық потенциалдардың айырымынан есептеп алуға болады. Ол үшін үлкен оң мәннен кішісін алып тастау керек.

Гиббс энергиясы электродтық потенциалмен мына теңдеу арқылы байланысқан:

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot E.$$

Гальваникалық элементтің ЭҚК-н біле отырып, гальваникалық элементте жүретін реакциядағы Гиббс энергиясын есептеуге болады.

Электролит балқымасы немесе ерітіндісі арқылы электр тогы өткен кезде электродтарда жүретін тотығу-тотықсыздану процесін *электролиз* дейді. Электролиз кезінде электр энергиясы химиялық реакцияның энергиясына, атап айтқанда тотығу және тотықсыздану энергиясына айналады.

Электролиз кезінде *катод* – *тотықсыздандырғыш*, ол катиондарға электрондар береді. Ал *анод* – *тотықтырғыш*, өйткені ол атомдардан электрондарды алады. Электролиз кезіндегі электродтық процестерге және оның жүруіне электролизденетін заттың құрамы, еріткіш, электрод материалы және электролиз жағдайы әсер етеді.

Электролиттердің балқымаларының электролизі.

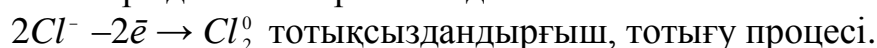
$CuCl_2$ – балқыған кезде молекулалар иондарға ыдырайды және олар сәйкес электродтарға қарай қозғалады: анодқа және катодқа.



Катодта таза мыс бөлінеді:



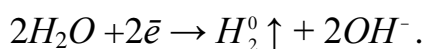
Анодта газ тәрізді таза хлор бөлінеді:



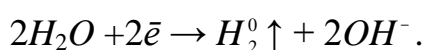
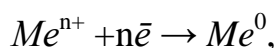
Электролиттер ерітіндісіндегі электролиз – күрделі процесс, өйткені электролиттерден басқа мұнда су молекулалары бар. Электролиз процесінде қатыспайтын, инертті электродтардың бетін қарастырайық (графит, көмір, платина).

Катодта келесі реакциялардың жүруі мүмкін:

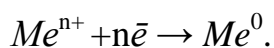
1) Электродтық потенциал аз мөлшерлі металдар катионы (Li^+ -ден Al^{3+} қоса алғанда) катодта қалпына келмейді, олардың орнына судың молекулалары қалпына келеді және катодта газ тәрізді сутек пайда болады:



2) Стандартты электродтық потенциалы алюминийден сутекке дейін орналасқан металдар катиондары электролиз кезінде су молекулаларымен бірге қалпына келеді:

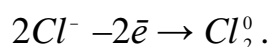


3) Стандартты электродтық потенциалы сутектен жоғары (Cu^{2+} -ден Au^{3+} -ке дейін) болатын металдар катиондары толығымен қалпына келеді

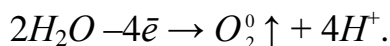


Анодта өтетін реакциялар сипаттамасы су молекулаларының бар

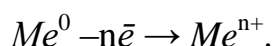
болуынан және анод жасаған затқа тәуелді болады. Электролиз кезінде ерімейтін анодтар электрондарды сыртқы ортаға жібермейді, электрондарды аниондар мен су молекулалары тотығу кезінде жібереді. Оттексіз қышқылдар аниондары өте жылдам тотығады



Егер ерітіндіде оттекті қышқыл болса (мысалы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), онда анодта иондар емес, су молекулалары тотығады



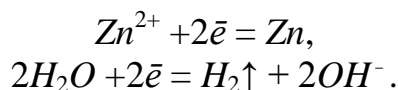
Еритін анод жағдайында анод сыртқы ортаға өз электрондарын жібереді. Сол кезде оның иондары ерітіндіге кетеді де, анод ыдырайды



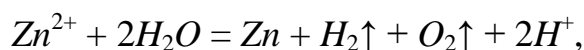
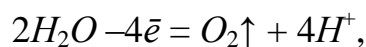
Цинк сульфаты ерітіндісі мен инертті электродтар электролизі.

$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В, сонда катодты металдың катионы мен су молекулалары қалпына келеді. Анодта оттегі бөлінеді, өйткені сульфат-ион электродта өзгермейді:

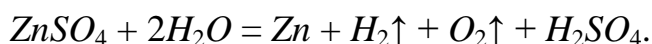
Катод:



Анод:



немесе молекулалық түрде:



Электролит арқылы өткен электр тогы мен электролиз кезінде бөлініп шыққан заттың арасында байланыс бар, бұл Фарадейдің екі заңымен түсіндіріледі.

Фарадейдің I заңы – электролиз кезінде электродта бөлініп шыққан заттың массасы, электролит ерітіндісі арқылы өткен электр тогына тура пропорционал:

$$m = \mathcal{E} \cdot Q \text{ немесе } m = \mathcal{E} \cdot I \cdot t.$$

m – электродта бөлінген заттың массасы, g ;

\mathcal{E} – электрохимиялық эквивалент, ол электролит арқылы бір кулон ток өткенде түзілетін заттың массасы, g ;

Q – ток күші (I) мен уақыттың (t) көбейтіндісіне тең электр мөлшері.

Фарадейдің II заңы – электролиз кезіндегі бірдей электр тогы әртүрлі заттардың бірдей эквиваленттік массасын бөліп шығарады:

$$E = \frac{\mathcal{E}}{F} = \frac{\mathcal{E}}{96500}.$$

Мұндағы \mathcal{E} – заттың химиялық эквиваленті.

Фарадейдің екі заңын біріктіріп мынадай теңдеумен көрсетуге болады:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot Q}{F} = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F}.$$

Тұздарының балқымаларын электролиздеу арқылы сілтілік, сілтілік – жер металдардың өндіреді, ал ерітінділерін электролиздеу арқылы мыс, мырыш, никель кобальт, марганец т.б. металдар алынады. Еритін анодтарды қолданып тұздарын электролиздеу арқылы мысты, никельді рафинайды (тазартады). Электролизді металдарды және пластмассаларды әр түрлі металдармен қаптау үшін қолданады. Химия өнеркәсібінде электрліз арқылы судан сутегі, оттегі хлор және әр түрлі тотықтырғыштар алуға қолданады.

8 дәріс. Металдардың жалпы қасиеттері. Металдар коррозиясы

Дәрістің мақсаты: металдардың физикалық, химиялық жалпы қасиеттерін қарастыру. Коррозияның түрлері мен одан қорғау әдістерін білу.

Металдарға s-элементтер (*H, He*-ден басқа), d-элементтердің барлығы, f-элементтердің барлығы және p-элементтер: *Al, Ga, In, Tl, Pb, Sn, Bi, Po*.

Барлық металдардың металдық типінің ерекшеліктерімен байланысты өздеріне тән физикалық қасиеттері бар. Металдық кристалдық тордың бұрыштарында иондар \oplus бар, яғни делокализденген валентті электрондар арасындағы жүзеге асатын байланыс («электрондық газ»).

Барлық металдар электр өткізгіш, жылу өткізгіш, қақталғыштығы, майысқыш болады, яғни қабаттың салыстырмалы түрде бір-бірінен нақтылы шегіне дейін ығысуы кристалдық тордың бұзылуына әкелмейді. Электр өткізгіштік температураның жоғарылауымен төмендейді және температураның төмендеуі кезінде жоғарылайды (жоғары өткізгіштік).

Металдық кристалдардың түсі – сұр (*Au, Cu* басқалары). Кристалдар мөлдір емес, бос электрондары түсіп тұрған жарықты жартылай жұтып тұрады да, көп бөлігін жарқыратып көрсетеді (металдық жылтыр). Көптеген металдардың балқу температурасы жоғары болады. Балқу температурасы төмендері: *Hg* (-39°C), *Ga* ($+30^\circ\text{C}$), сілтілік металдар.

Период бойынша \rightarrow атом радиусы кішірейеді, бірақ бірдей емес, атомның ішкі қабатында орналасқан d- және f-электрондар ядроны қалқандайды, оның тиімді оң зарядын азайтады және ядроның сыртқы электрондық қабатқа әсерін кемітеді, атом ядросы азғантай өзгереді – d-тығыздалған, f- тығыздалған (немесе лантаноидтық тығыздалған).

Топ бойынша атомдар радиусы жоғарыдан төменге қарай ұлғаяды. s-, p-элементтердің периодтан периодқа өту кезінде радиус елеулі ұлғаяды, атом радиусының максималды ұлғаюы 4-шіден 5-ші периодқа өту кезінде; 5 және 6 периодтың бірдей топшасындағы d-металдардың атомдар радиусы іс жүзінде бірдей. Бұл элементтер жұбы *әсіресе химиялық қасиетіне байланысты жақын: Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W және т.б.*

Металдардың магниттік өрістегі әрекетіне байланысты оларды былай ажыратады:

а) *диамагнетиктер* – вакуумға қарағанда магниттік күш сызығына көбірек кедергі көрсетеді, магниттік өрістен итеріп шығарылады, магниттік өрістің сызығына перпендикулярлы түрде бейімделеді (*Be, Zn, Cu, Hg, Au, Cd, Zr, Ga, Pb* и др.);

б) *парамагнетиктер* – магниттік күш сызығын жақсы өткізеді, магниттік өріске тартылады, күш сызығына жағалай бейімделеді (сілтілік және сілтілік-жер металдар, d-, f-элементтердің көбісі);

в) *ферромагнетиктер* – бұл өріс жойылғаннан кейін де магниттелгендігін сақтайтын парамагнетиктер (*Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Sm-Co* құймасы). Ферромагниттілік – бұл ерекше кристалдық құрылымның қасиеті (домналардың бар болуы). Ферромагниттік қасиет белгілі бір критикалық температураға дейін ғана сақталады (Кюри нүктесі).

Химиялық қасиеті. Бейметалдармен әрекеттесуі. Металдардың оттегімен әрекеттесу нәтижесінде Me_xO_y оксидтер түзіледі. Галогендермен әрекеттескенде – *галогенидтер* ($AlI_3, TiI_4, ZrI_4, UF_6$ және т.б.). Көміртегімен әрекеттескенде – *карбидтер*: MeC (*Ti, Nb, W, V, Ta*) және Me_2C (*Nb, V, Ta*) – қаттылығына қарай алмаз сияқты, балқу температурасы $>3000^\circ C$; Me_3C (Fe_3C – цементит, көміртектік болаттар құрамына кіреді) және басқа карбидтер.

Азотпен әрекеттесу нәтижесінде – *нитридтер*: MeN (*Ti, V, Nb, Ta*) – химиялық тұрақты, патша арағында ерімейді, балқу температурасы $2500^\circ C$ -ден жоғары, металдарға қаттылық, және де нәзіктік те қасиет береді!

Күкіртпен әрекеттескенде – *сульфидтер*, мысалы, MoS_2 – жоғары температура және ауыр жүктеме кезінде жылжыту бетіне арналған майлағыш материал.

Табиғатта кездесуі. Ең көп тараған – алюминий – массалық үлесі 7,5% және темір – 4,8%. Ең сирек – радий – $2 \cdot 10^{-10}$ %.

Бос күйінде тек аз белсенді металдар – *Au, Pt*, платиноидтар *Os, Ir, Rh*, өте сирек – *Cu, Hg, Ag* кездеседі. Негізінде металдар табиғатта тотыққан күйінде, әртүрлі қосылыстар түрінде болады.

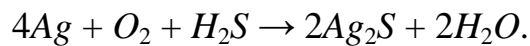
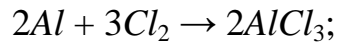
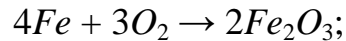
Коррозия және металдарды одан қорғау.

Қоршаған ортаның әсерінен металдар мен балқымалардың өзінен-өзі бұзылу (тотығу) процесін *коррозия* (жемірілу) деп атайды (латынша «*corrudo*» – кеміру, мүжу). Жалпы металдардың коррозиясы экономикаға аса үлкен зиян келтіреді, жыл сайын әлемдегі күллі металдардың 20% жемірілуге ұшырайды екен.

Жүру механизмі бойынша коррозия келесі түрлерге бөлінеді: химиялық (газды және бейэлектролит ерітінділерінде), электрохимиялық (газды, электролит ерітінділерінде және жер қыртысында), биологиялық.

Химиялық коррозия – металдардың электр тогын өткізбейтін газдармен ($CO_2; H_2S; O_2; SO_2$; галогендер) әрекеттесуін айтамыз. Оған электролитсіз үлкен температурадағы газдық коррозия жатады. Коррозияның нәтижесінде

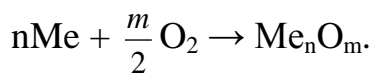
оксидтер, хлоридтер, сульфидтер түзіледі:



Электр тогын өткізбейтін сұйықтармен коррозиясы. Оларға бензол, спирт, хлороформ, бензин т.б. жатады.

Газдардағы коррозия әдетте жоғары t^0 -ларда өтеді, ол кезде металдың бетінде ылғалдың конденсациялануы мүмкін емес. Коррозияның бұл түріне пештердің арматуралары, газ турбиналарының қалақтары, іштен жанатын двигательдер (қозғауыштар) ұшырайды.

Көбінесе металдар газды коррозияға ауадағы оттегінің арқасында ұшырайды:



Химиялық термодинамиканың заңдарына сәйкес, бұл реакция $\Delta G < 0$ болғанда өздігінен жүреді. Кестелердегі металдардың көбісінің $\Delta G^0 < 0$ — бұл фактор реакция оттегінің атмосфералық қысымында өздігінен жүретіндігін айтады.

Жәй заттар үшін Гиббстің түзілу энергиясы нөлге тең, ал металдардың тотығуының Гиббс энергиясы тең оксидтің түзілуінің Гиббс энергиясына

$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{m \cdot R \cdot T}{2} \cdot \ln P_{O_2},$$

мұндағы ΔG^0 — Гиббстің стандартты энергиясы (кестеден алынады); P_{O_2} — оттегінің парциальді қысымы.

Жоғарыда айтылғаннан келесі тұжырым жасауға болады: коррозия жүрмейді $\Delta G > 0$ болса. Бірақ бұл шарт оттегінің ең төменгі қысымдарында орындалады, ал практикада бұл мүмкін емес. Нәтижесінде, металдардың көбісі оттегінің атмосферасында химиялық коррозияға ұшырайды.

Химиялық коррозияның жылдамдығы өнімдерінің сипаттамасымен анықталады. Тотығу кезінде металдың бетінде оксид қабыршағы түзіледі (қатты). Коррозия ары қарай жүруі үшін, метал иондары немесе оттегі осы қабыршақ арқылы өту керек (диффузиялану немесе екеуі бірдей). Әдетте Me -оксид бөлу бетінен металдан қабыршақтың сыртқы бетіне қарай метал иондары диффузияланады, ал оксид-газ бөлу бетінен қабыршақтың ішіне қарай оттегінің атомы жүреді де (ол атом қабыршақта ионданады: $O + 2\bar{e} \rightarrow O^{2-}$) металл иондарымен кездесіп, оксид түзеді.

Түзілетін қабыршақ сыңғыш және аз созымды болатындықтан қабыршақ өскен сайын созылса немесе қысылса, онда жарық пайда болуы мүмкін. Бұл метал мен коррозия өнімдерінің көлемдерінің ($V_{окс}$) қатынасына байланысты

$$\frac{V_{окс}}{V_{Me}} = \frac{M_{окс} \cdot \rho_{Me}}{n \cdot M_{Me} \cdot \rho_{окс}},$$

мұндағы ρ — тығыздық;

$M_{окс}$ – оксидтің молекулалық массасы;
 n – оксид молекуласындағы Me -ң атомдар саны.

а) егер $\frac{V_{окс}}{V_{Me}} < 1$ болса – қабыршақ тұтас емес және металды коррозиядан қорғамайды (сілтілік, сілтілік жер металдар, V, W, Mo).

Мұндай металдардың қабыршақтарының өсу жылдамдығы уақытта тұрақты болады. Қабыршақ қалыңдығы мына теңдеумен есептеледі

$$\sigma = k \cdot \tau - \text{сызықты тәуелділік тотығу уақытына тәуелді;}$$

б) егер $\frac{V_{окс}}{V_{Me}} > 1$ параболалық тәуелділік — қабыршақ тұтас, сондықтан иондардың диффузиясы қиналады да қабыршақ қалыңдығының өсуі баяулайды (Fe, Co, Ni, Mn, Ti металдары үшін). Онда $\sigma = k \cdot D \cdot C_{O_2} \cdot \tau$, мұндағы k – тұрақты;

D – ионның диффузиялану коэффициенті;

C_{O_2} – оттегінің газдағы концентрациясы;

в) кейбір металдар үшін (Zn, Al, Cr) қабыршақтың уақытта өсуі логарифмдік тәуелділікте болады

$$\sigma = k \cdot t \cdot \ln \tau .$$

Температураның өсуі кейде қабыршақтың өсуіне мүмкіндік туғызады.

Қабыршақтар жіктеледі:

а) жұқа ≤ 40 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) - көзге көрінбейді;

б) орташа 40-50 нм - бояуынан көруге болады;

в) қалың > 50 нм - кәдімгідей қалыңдығы бар.

Ең жоғары қорғау қасиеттері тегіс бетінде пайда болатын тұтас, жұқа және иілімді қабыршақта болады.

Электрохимиялық коррозия деп қоршаған орта әсерінен гальваникалық жұптың пайда болуы нәтижесінде металдың бұзылуын айтады.

Егер бұйымның беттік қабаты бұзылуға түгелдей кез болса, онда мұндайды *бүтіндей* (жалпы) *жемірілу* дейді; егер беттік, қабаттық жекеленген бөліктері бұзылуға душар болса, оны *төңіректік* (жергілікті) *жемірілу* дейді.

Төңіректік жемірілуде металдың бүлінуі өте тез өтеді.

Анод $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ тотығу;

Катод $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$ тотықсыздану,

яғни электрохимиялық коррозия процесінің механизмі гальваникалық элементтің жұмысына сәйкес келеді, тек мұнда сыртқы тізбек болмайды, сондықтан электрондар коррозияға ұшыраған металдан шықпай, соның ішінде қозғалып жүреді.

Электрохимиялық коррозия активтіліктері әртүрлі металдар арасында жүреді. Активтілеу Me тотығып, ерітіндіге ауысады, ал активтілігі азырақ металдың бетінде ерітіндідегі сутегі иондары тотықсызданады. Сонда активтілігі азырақ Me коррозияға ұшырамайды.

Мысал ретінде тұз қышқылына салынған мырыш пен мыстан тұратын құйманы қарастырсақ:

Анод $Zn^0 \xrightarrow{-2e^-} Zn^{2+}$ тотығу (яғни мырыштың коррозиялануы)
 Катод $2H^+ \xrightarrow{+2e^-} H_2 \uparrow$ тотықсыздану (Cu коррозияға ұшырамайды, оның бетінде сутегі газы бөлініп, коррозиядан қорғайды).

Тотықтырғыш ретінде электрохимиялық коррозияда келесі молекулалар мен иондар болады: $O_2, Cl_2, SO_2, CO_2, NO_2, NaCl, H^+, Fe^{3+}, NO_3^-$ – иондары.

Сутегінің қатысуымен өтетін коррозияны *сутегінің бөлінуімен жүретін коррозия* (сутектік деполяризация) деп атайды:

- қышқылдық ортада $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (pH < 7);
- негіздік немесе бейтарап ортада $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (pH ≥ 7).

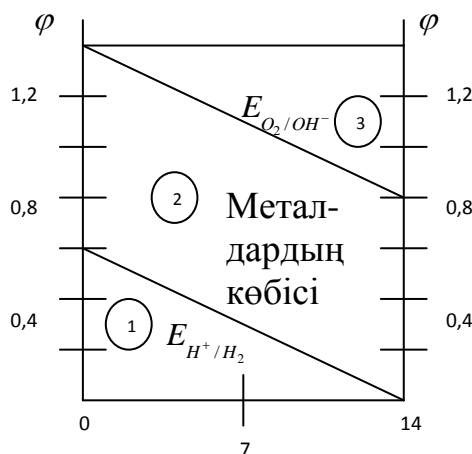
$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,0295 \cdot \lg P_{H_2} - 0,059 \cdot pH.$$

Оттегінің қатысуындағы коррозия *оттегі сіңірумен өтетін коррозия* деп аталады (оттектік поляризация):

- қышқылдық ортада $O_2 + 4H^+ \xrightarrow{+4e^-} 2H_2O$ (pH < 7);
- негіздік немесе бейтарап ортада $O_2 + 2H_2O \xrightarrow{+4e^-} 4OH^-$ (pH ≥ 7).

Электрохимиялық процестердің өздігінен жүруін немесе жүрмеуін бағалау үшін Пурбэ диаграммасы қолданылады.

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg P_{O_2} - 0,059 \cdot pH.$$



$P_{O_2} = P_{H_2} = 1 \text{ атм.}$ оттекті және сутекті

электродтардың ортаның қышқылдығына тәуелділігі

Егер $\Delta G_{\text{коррозия}} < 0$ болса, онда коррозия процесі өздігінен жүреді.

Егер: а) $\varphi_{Me^{n+}/Me} > \varphi_{H^+/H_2}$ → коррозия мүмкін емес;

б) $\varphi_{O_2/OH^-} > \varphi_{Me^{n+}/Me} > \varphi_{H^+/H_2}$ → коррозия оттегінің сіңірілуімен өтуі мүмкін,

ал сутегінің бөлінуімен мүмкін емес;

в) $\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{H^+/H_2}$ → коррозия оттегінің сіңірілуімен де, сутегінің

бөлінуімен де мүмкін (сілтілік және сілтілік жер металдар, Al, Zn, Fe).

Электрохимиялық коррозия процесінің негізгі сипаттамасы - бірлік уақытында металдың шығынымен көрсетілетін коррозия жылдамдығы.

Электрохимиялық коррозия бірнеше сатыда өтеді, ал оның жылдамдығы ең баяу өтетін сатының жылдамдығына тәуелді болады. Оны Фарадей заңы бойынша ток күші немесе ток тығыздығы арқылы өрнектеуге болады

$$i_{\text{шекті}} = 4 \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot C_{O_2} / \sigma,$$

мұндағы $i_{\text{шекті}}$ — токтың шекті тығыздығы;

D_{O_2} – оттегінің диффузиялану коэффициенті;

C_{O_2} – оттегінің ерітіндідегі концентрациясы;

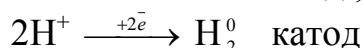
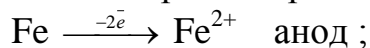
σ – диффузиялық қабаттың қалыңдығы.

Коррозияны азайту үшін оттегінің тотықсыздануы өтетін жүйеде оның концентрациясын азайту керек немесе металды оттегіден изолирлеу керек.

Сутегінің бөлінуі өтетін жүйеде коррозияны процестің температурасын төмендетіп және H^+ - иондарының концентрациясын азайтып, немесе металды қоспалардан тазартып, немесе металдың бетін изоляциялап, баяулатуға болады.

Өзінің негізгі жолынан тармақталатын токтар қаңғыма токтар деп аталады. Қаңғыма токтарының қайнары болып тұрақты токта істейтін әртүрлі жүйелер мен құрылғылар бола алады. Электр поездары, трамвай жолдары, тұрақты токтың жерге қосылуы, электрпісіру қондырғылар, электролиздік ванналар және т.б.

Рельс бойымен ток генератор станциясына қайтып оралу керек, бірақ оның бір бөлігі ылғал жерге кетіп, электрондар сол жердің молекулалық оттегімен немесе қышқыл жердің H^+ - иондарымен байланысып, ал жердің астындағы өтетін құбырлардан ылғал жерге темір иондары өтеді:



яғни құбырдың коррозиясы жүреді.

Металдарды коррозиядан қорғаудың әртүрлі тәсілдері бар.

Ортаның құрамын өзгерту. Металдардан жасалған заттардың коррозиялануын суда немесе тұздарда еріген оттегі тездетеді, сондықтан олардың құрамындағы оттегіні азайту керек. Қышқылмен жанасатын металдардың коррозиясын баяулату үшін оларға *ингибиторлар* деп аталатын заттар қосады. Ингибитор қосылған қышқыл металға әсер етпейді, бірақ оның оксидтерін, карбонаттарын жақсы ерітеді.

Қорғаныш жабындары. Егер сыртқы жабынды металл белсенді болып, ал қорғалатын металдың белсенділігі төмен болса, онда коррозия кезінде сыртқы металл анод қызметін атқарады, сондықтан мұндай қаптауды *анодтық жабын* дейді. Бір металды басқа бір белсенділігі төмен металмен қаптауды *катодтық жабын* дейді.

Электрохимиялық қорғау. Бұл әдіспен металдан жасалған бұйымды коррозиядан қорғау үшін оны тұрақты ток көзінің катодымен жалғайды. Осының нәтижесінде қорғалатын заттың өзі катод қызметін атқарады, анодпен жалғанған металл кесектері бүлінеді, ал катод - қорғалатын металл сақталып қалады.

Коррозияға төзімді құймалар қолдану. Коррозияға төзімді құймаларды басқа металдардың немесе бейметалдардың белгілі бір мөлшерін қосу арқылы дайындайды.

Легирлеу – құйманың құрамына металдың пассивациясын қоздыру үшін компоненттерді енгізеді (*Cr, Ni, W* және т.б.). Нәтижесінде құйманы коррозиядан қорғайтын реакция өнімдері түзіледі.

Протекторлық қорғау – металды электрохимиялық жолмен қорғау. Ол үшін арнаулы анод қолданылады – ол коррозиядан қорғалатын металға қарағанда потенциалы төмендеу металдан жасалады. Сонда протектор қорғалатын металмен байланыстырғанда, анодтың ролін орындайды, ал қорғалатын металл – катод болады.

Әдебиеттер тізімі

1. Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мингулина Э.И., Филиппов Э.Л. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2005.
2. Бірімжанов Б.А. Жалпы химия. – А.: Мектеп, 2001.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 2002.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 2004 (т.1,2).
5. Богатиков А.Н., Красицкий В.А., Лапко К.Н. Сборник задач, вопросов и упражнений по общей и неорганической химии. – Минск: Электронная книга БГУ, 2002.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - М.: Интеграл-Пресс, 2012.
7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2008.
8. Лебедева М.И., Анкудимова И.А. Сборник задач и упражнений по химии с решением типовых и усложненных задач. – М.: Машиностроение, 2009.
9. Пірәлиев С.Б., Бутин Б.Н., Байназарова Г.М. Жайлау С.Ж. Жалпы химия. – Алматы, 2003. – т.1-2.
10. Идрисова К.С., Туманова А.А. Химия. Дәрістер жинағы. – Алматы, АЭЖБИ, 2006. -60 б.

Мазмұны

Кіріспе	3
1 дәріс. Химияның негізгі заңдары мен түсініктері	4
2 дәріс. Атом құрылысы. Периодтық заң және периодтық жүйе	8
3 дәріс. Химиялық байланыс	14
4 дәріс. Химиялық термодинамиканың негіздері	17
5 дәріс. Химиялық реакциялардың жылдамдығы	21
6 дәріс. Ерітінділер	25
7 дәріс. Тотығу - тотықсыздану реакциялары. Электрохимиялық процестер	29
8 дәріс. Металдардың жалпы қасиеттері. Металдар коррозиясы	35
Әдебиеттер тізімі	42

Каленова Жан Абдразаховна
Султанбаева Болдых Мирсадыковна

ХИМИЯ

5B071800 – Электр энергетикасы 5B081200 – Ауыл шаруашылығын
энергиямен қамтамасыздандыру мамандығының студенттері үшін дәрістер
жинағы

Редактор К.С. Телгожаева
Стандарттау бойынша маман Н.Қ. Молдабекова

____.____.____. басуға қол қойылды
Таралымы 150 дана.
Көлемі 2.7 оқу- бас. ә.

Пішімі 60×84 1/16
№ ____ типографиялық қағаз
Тапсырыс ____ . Бағасы 1350 тг.

«Алматы энергетика және байланыс университетінің»
коммерциялық емес акционерлік қоғамының
көшірмелі-көбейткіш бюросы
050013 Алматы, Байтұрсынұлы көшесі, 126